

# **Zur *ab initio* Beschreibung der optischen Eigenschaften von Halbleitern, insbesondere von SiC-Polytypen**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomphysikerin Birgit Adolph,  
geboren am 20. Dezember 1969 in Berlin.

Gutachter:

1. Prof. Dr. F. Bechstedt
2. Prof. Dr. T. Frauenheim
3. Prof. Dr. P.Vogl

Tag des Rigorosums: 22.6.1998

Tag der öffentlichen Verteidigung: 7.7.1998

Zu wissen heißt zu wissen, daß man nichts weiß.  
Das ist die Bedeutung wahren Wissens.

Konfuzius

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Vielteilchentheorie . . . . .	9
2.1.1	Das Fundamentale Gleichungssystem . . . . .	9
2.1.2	Näherungen . . . . .	11
2.2	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	13
2.2.1	Die Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	13
2.2.2	Die lokale Dichtenäherung . . . . .	14
2.2.3	Zusammenhang mit der Vielteilchentheorie . . . . .	15
2.3	Lineare optische Eigenschaften: die dielektrische Funktion . . . . .	16
2.3.1	Makroskopische dielektrische Funktion . . . . .	16
2.3.2	Ehrenreich-Cohen-Formel und lokale Felder . . . . .	17
2.3.3	Austausch und Korrelation . . . . .	19
2.3.4	Matrixelemente und Summenregeln . . . . .	20
2.3.5	Quasiteilchenkorrekturen . . . . .	21
2.3.6	Abgeleitete Größen und Bezug zum Experiment . . . . .	23
2.4	Nichtlineare optische Eigenschaften: Erzeugung der zweiten Harmonischen	24
2.4.1	Response-Funktion . . . . .	24
2.4.2	Nichtlineare Suszeptibilität im Bild unabhängiger Teilchen . . . . .	25
2.4.3	Die verschiedenen Band-Beiträge . . . . .	27
2.4.4	Kubischer Grenzfall . . . . .	29
2.4.5	Quasiteilchenkorrekturen . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Numerische Umsetzung</b>	<b>32</b>
3.1	Berechnung der Elektronenstruktur . . . . .	32
3.2	Brillouinzonen-Integration . . . . .	33
3.2.1	Reduktion auf einen irreduziblen Teil der Brillouinzone . . . . .	33
3.2.2	Lineare Tetraedermethode . . . . .	36
3.3	Konvergenzbetrachtungen . . . . .	37
3.3.1	Einfluß der Elektronenstrukturechnung . . . . .	38
3.3.2	Der Wellenvektor $\vec{q}$ . . . . .	40
3.3.3	Anzahl der Leitungsbänder . . . . .	41
3.3.4	Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte . . . . .	42
3.3.5	Integrationsmethode für die SHG-Suszeptibilität . . . . .	43

<b>4</b>	<b>Ergebnisse: Die dielektrische Funktion</b>	<b>45</b>
4.1	Gruppe-IV-Halbleiter . . . . .	45
4.1.1	Elektronische Bandstruktur und dielektrische Funktion . . . . .	45
4.1.2	Eichinvarianz . . . . .	47
4.1.3	Summenregeln . . . . .	49
4.1.4	Vergleich mit Experimenten . . . . .	51
4.1.5	Quasiteilchenkorrekturen . . . . .	53
4.2	Polytypen des Siliziumkarbid . . . . .	57
4.2.1	Zustandsdichten . . . . .	57
4.2.2	Einfluß des Polytypismus auf den dielektrischen Tensor . . . . .	59
4.2.3	Analyse der Absorptionsspektren . . . . .	61
4.2.4	Abgeleitete Größen . . . . .	63
4.2.5	Vergleich mit Experimenten . . . . .	65
4.2.6	Quasiteilchenkorrekturen . . . . .	67
4.2.7	Heterostrukturen . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Ergebnisse: Die SHG-Suszeptibilität</b>	<b>71</b>
5.1	III-V-Halbleiter und kubisches Siliziumkarbid . . . . .	71
5.1.1	SHG-Suszeptibilität der III-V-Halbleiter . . . . .	71
5.1.2	Interpretation der optischen Konstanten . . . . .	73
5.1.3	III-V-Halbleiter: Vergleich mit Experimenten . . . . .	74
5.1.4	SHG-Suszeptibilität des kubischen Siliziumkarbid . . . . .	76
5.1.5	Siliziumkarbid: Analyse des SHG-Spektrums . . . . .	77
5.1.6	Millersche Regel: Einfluß des Bindungscharakters . . . . .	78
5.1.7	Siliziumkarbid: Quasiteilchenkorrekturen . . . . .	79
5.1.8	Beitrag der virtuellen Löcher . . . . .	82
5.2	Polytypen des Siliziumkarbid . . . . .	83
5.2.1	Symmetrierelationen . . . . .	83
5.2.2	Einfluß des Polytypismus auf die SHG-Spektren . . . . .	85
5.2.3	Statischer Grenzfall . . . . .	88
5.2.4	Quasiteilchenkorrekturen . . . . .	90
5.2.5	Beitrag der virtuellen Löcher . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>
<b>A</b>		<b>i</b>
A.1	Kramers-Kronig-Relation der SHG-Suszeptibilität . . . . .	i
<b>B</b>		<b>iii</b>
B.1	Lineare Tetraedermethode . . . . .	iii
B.2	Verallgemeinerte Lineare Tetraedermethode . . . . .	vi
<b>C</b>		<b>xi</b>
C.1	Polytypie des Siliziumkarbid . . . . .	xi

<b>D</b>	<b>xv</b>
D.1 III-V-Halbleiter . . . . .	xv
<b>Literatur</b>	<b>xvi</b>
<b>Abbildungen</b>	<b>xxv</b>
<b>Tabellen</b>	<b>xxvi</b>
<b>Abkürzungen</b>	<b>xxvii</b>
<b>Publikationen</b>	<b>xxviii</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Eine zentrale Rolle in der Festkörperphysik kommt der Frage nach den elektronischen Eigenschaften kristalliner Körper zu. Exakter formuliert, gilt das Interesse den energetischen Zuständen, welche die Elektronen in dem regelmäßigen Potential der Gitteratome annehmen können. Diese Zustände werden durch elektronische Anregungsenergien und Wellenfunktionen beschrieben.

Informationen über die elektronischen Energien sind im Einteilchen-Anregungsspektrum, der elektronischen Bandstruktur des Festkörpers, enthalten, welche in guter Näherung aus den Positionen der Hauptpeaks in den wellenvektoraufgelösten Spektralfunktionen gewonnen werden kann. Aus der Bandstruktur ergeben sich sowohl die relativen energetischen Abstände der Bänder zueinander (deren bekanntesten Vertreter die fundamentale Energielücke, also der Abstand zwischen dem energetisch höchsten besetzten Valenzband und dem energetisch niedrigsten unbesetzten Leitungsband, darstellt) sowie die Dispersion der Bänder innerhalb der Brillouinzone. Experimentell ist die Bandstruktur eines Festkörpers mittels spektroskopischer Methoden zugänglich, dabei können sowohl Informationen über die Bandabstände, als auch über die Dispersion gewonnen werden. Die Struktur der besetzten Zustände kann mittels energie- und winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie [H83] bestimmt werden, während die der unbesetzten Zustände mittels Photoemission oder Inverser Photoemission [H90] erhalten werden kann. Darüber hinaus können zusätzliche Informationen aus optischen Spektroskopien gewonnen werden; deren Interpretation wird aber dadurch erschwert, daß nicht einzelne Elektronen oder Löcher, sondern Elektron-Loch-Paare angeregt werden, die zudem einer inneren Wechselwirkung sowie Wechselwirkungen untereinander unterworfen sind, was zur Modifikation der optischen Anregungsenergien führt.

Die elektronischen Wellenfunktionen spiegeln in hohem Maße die Symmetrie und atomare Struktur des Festkörpers wider. Um Informationen über die Wellenfunktionen zu gewinnen, müssen Übergänge zwischen den Bändern, mit anderen Worten optische Antwortfunktionen (Responsefunktionen), bzw. allgemeiner optische Eigenschaften untersucht werden. Im einfachsten (linearen) Fall wird die Materialantwort durch die dielektrische Funktion beschrieben, welche experimentell direkt mittels Spektroskopischer Ellipsometrie [AS75] bzw. durch Messungen der Reflektivität bei senkrechter Inzidenz [J52] oder der Transmission [YK93] zugänglich ist. Aufgrund ihrer größeren Sensibilität gegenüber der atomaren wie elektronischen Struktur bieten sich auch nichtlineare Antwortfunktionen, wie die zweite (SHG) oder höhere Harmonische, zur Untersuchung insbesondere der elektronischen Eigenschaften fester Körper an; allerdings gestaltet sich deren Messung

erheblich aufwendiger [LM93], und außerdem liefern Messungen geradzahlgiger Harmonischer (zweite etc.) auch nur Ergebnisse für Kristalle ohne Inversionssymmetrie.

Um die in den experimentellen Ergebnissen enthaltenen Informationen über die elektronischen Eigenschaften der Festkörper extrahieren zu können, ist eine detaillierte Kenntnis der Zusammenhänge zwischen den elektronischen Zuständen einerseits und den optischen Größen andererseits erforderlich. Diesen Beitrag hat die Festkörpertheorie zu leisten, was konkret auf die Beschreibung von Kristallen als quantenmechanisches Vielteilchensystem mit inneren und äußeren Wechselwirkungen hinausläuft. Im Ergebnis des iterativen Prozesses zwischen Theorie und Experiment, in dessen Fortschreiten beide durch beständigen Vergleich ihrer Ergebnisse aneinander weiterentwickelt werden, bis hinreichende Übereinstimmung besteht, gelangt man zum gewünschten Verständnis der elektronischen Eigenschaften fester Körper.

Die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durch Hohenberg, Kohn und Sham [HK64, KS65] stellt einen Meilenstein in der parameterfreien oder *ab initio* Beschreibung von Festkörpern dar. In ihrer lokalen Näherung (LDA) ermöglicht sie die zuverlässige Berechnung einer Vielzahl von strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Grundzustandes. Darüber hinaus eignet sie sich hervorragend für die numerische Umsetzung, was ihren enormen Erfolg und die Breite ihrer Anwendung in der modernen Festkörpertheorie begründet. Ein entscheidendes Problem in der DFT-LDA resultiert jedoch aus der Schwierigkeit der Interpretation der Einteilchen- oder sogenannten Kohn-Sham-Energien als elektronische Anregungsenergien. Während in der Darstellung der Kohn-Sham-Energien als Bandstruktur die Dispersion der Bänder für Halbleiter gut mit dem Experiment übereinstimmt, ergeben sich hinsichtlich der Bandabstände z.T. erhebliche Abweichungen, was sich am deutlichsten in der Unterschätzung der fundamentalen Energielücke, dem sogenannten Gap-Problem, äußert. Diese Schwierigkeit, die ganz wesentlich auch bei der Berechnung optischer Eigenschaften ins Gewicht fällt, resultiert aus dem grundsätzlichen Aufbau der DFT als Grundzustandstheorie und ist damit innerhalb ihrer selbst nicht lösbar. Zu deren Überwindung ist es erforderlich, auf eine andere, Anregungsaspekte enthaltende Vielteilchentheorie auszuweichen. Dabei ist es natürlich wünschenswert, bei der Beschreibung der elektronischen Anregungsenergien weiterhin parameterfrei arbeiten zu können. Einen Ausweg aus diesem Dilemma bietet die Quasiteilchentheorie, welche sich zur Beschreibung eines wechselwirkenden Vielteilchensystems und insbesondere der elementaren Anregungen Greenscher Funktionen bedient.

Die Methode der Greenschen Funktionen wurde gegen Ende der 50er Jahre aus der Quantenfeldtheorie in die Festkörpertheorie übertragen [MS59, AG62]. Auf dieser Grundlage entwickelte Hedin [H65] 1965 am Beispiel des Elektronengases einen Zugang zur Beschreibung der Vielteilcheneffekte in elektronischen Anregungsspektren. Von zentraler Bedeutung in der Hedinschen "GW"-Approximation (GWA) ist die Behandlung der nichtklassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung: Austausch und Korrelation werden näherungsweise linear im abgeschirmten Coulomb-Potential beschrieben. Bei geschickter Formulierung der physikalischen Problemstellung ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Quasiteilchentheorie und der DFT, welcher im Rahmen einer Störungstheorie erster Ordnung ausgenutzt werden kann. Dadurch ergeben sich die aus der GWA gewonnenen



Größen als Korrekturen zu denen der DFT („Quasiteilchenkorrekturen“), wobei spektrale Umverteilungen in den Greenschen Funktionen durch auftretende Satellitenstrukturen vernachlässigt werden. Damit kann die DFT als parameterfreie Theorie weiterhin als Ausgangsbasis für die numerischen Berechnungen dienen. Die praktische Umsetzung dieses Zusammenhanges in ein numerisch handhabbares Schema für reale Systeme erfolgte allerdings erst etwa zwanzig Jahre später durch Hybertsen und Louie [HL85] bzw. Godby, Schlüter und Sham [GS88]. Aufgrund des damit verbundenen, noch immer enormen numerischen Aufwandes wurde in der Folgezeit eine große Anzahl weiterer, vereinfachender Schemata entwickelt. Diese können auf eine Vielzahl verschiedener Materialien angewendet werden und dienen bis heute als Grundlage für die meisten Arbeiten, welche zur Untersuchung der elektronischen Struktur sowie der optischen Eigenschaften fester Körper durchgeführt werden.

Aufgrund ihrer Größe dominieren lineare Effekte die vordergründig wahrnehmbaren optischen Eigenschaften und standen daher lange Zeit im Vordergrund theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Die zentrale Bedeutung innerhalb der linearen optischen Eigenschaften kommt der vor über 150 Jahren von Faraday [F39] eingeführten dielektrischen Funktion (DF) zu. Deren Beschreibung im Rahmen einer Vielteilchentheorie wurde 1958 von Nozières und Pines [NP58] begründet und unabhängig von Martin und Schwinger [MS59] sowie von Ehrenreich und Cohen [EC59] in zwei verschiedene Zugänge weiterentwickelt. Aufbauend auf der Random Phase Approximation (RPA, [NP58, L54]), welche die einfachste und daher am häufigsten verwendete Näherung zur Beschreibung der dielektrischen Funktion von Vielteilchensystemen darstellt, gelang es zügig, zumindest theoretisch eine relativ vollständige Beschreibung der DF, z.T. auch unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten, zu erreichen. Auf der Grundlage der Arbeiten von Adler [A62] und Wiser [W63] konnten Lokalfeldeffekte [VM72, HS74, LC75] sowohl in die frequenzabhängige als auch in die statische DF einbezogen werden, außerdem wurde aufbauend auf der Arbeit von Hubbard [H57] eine Theorie zur Berücksichtigung von Austausch und Korrelation [SC76, S84, DH92] über die RPA hinaus ausgearbeitet. Allerdings basieren alle Anwendungen auf reale Systeme sowohl der Arbeiten zu den Lokalfeldeffekten als auch derer zu Austausch und Korrelation meist auf empirischen oder semi-empirischen Modellen zur Beschreibung der elektronischen Bandstrukturen; darüber hinaus vernachlässigen erstere in der Regel vollständig die nichtklassische Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Seitdem es auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie möglich ist, die zugrundeliegende elektronische Struktur *ab initio*, also ohne Anpaßparameter zu berechnen, wurden in der Näherung unabhängiger Teilchen Berechnungen der dielektrischen Eigenschaften einer Vielzahl von Materialien mit hoher Genauigkeit durchgeführt (z.B. [WK81, HL87]). Dabei beziehen nun jedoch nur wenige Arbeiten [EF92, LK95, GB97] Lokalfeldeffekte oder Austausch und Korrelation tatsächlich mit ein, sogar Quasiteilcheneffekte bleiben zumeist unberücksichtigt. Damit verbleibt trotz der fundierten Theorie und der hervorragenden rechentechnischen Möglichkeiten letztendlich eine Reihe von Fragen als noch immer unvollständig geklärt: Wie genau können die experimentell ermittelten optischen Eigenschaften bzw. die DF durch die verfügbare Theorie erklärt bzw. reproduziert werden? Wie gut sind die Ergebnisse der DFT-LDA in Einteilchen-Näherung bzw. welchen Einfluß haben

Quasiteilchenkorrekturen, Lokalfeldkorrekturen, Austausch und Korrelation auf das parameterfrei im Rahmen der Einteilchentheorie berechnete Spektrum der DF? Wie sind mitunter auftretende, unphysikalische Peaks in der DF (siehe z.B. in Ref. [EF92]) zu erklären, resultieren sie aus einer mangelhaften Theorie oder aus deren unzureichender Umsetzung (z.B. Konvergenz der Rechnungen, Methode der  $\vec{k}$ -Raum-Integration)? An dieser Stelle besteht dringender Bedarf, die durchaus vorhandene Theorie wirklich in die Praxis umzusetzen.

Ein letzter theoretischer Schritt, nämlich die Einbeziehung der Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern, also der exzitonen Effekte, steht ebenfalls nach wie vor aus. Nahe der Bandkante direkter Halbleiter ist das Exzitonenproblem seit Jahren [E57] im Rahmen der Effektivmassen-Näherung gut beschreibbar. Auch die zugrundeliegende Leiter-Näherung wurde bereits von Hanke und Sham [HS79] auf reale Systeme angewendet, allerdings unter Verwendung der empirischen *Tight Binding*-Behandlung der elektronischen Einteilchenzustände. Die praktische Einbeziehung der Exzitonen in die DF für beliebige Frequenzen und auf der Grundlage parameterfreier Bandstrukturen im Rahmen der GWA ist noch immer ein offenes Problem und eine deutliche Herausforderung in der Beschreibung optischer Eigenschaften. Zudem stellt sie den wesentlichen Schritt dar, der die Theorie der linearen optischen Eigenschaften von der Abgeschlossenheit trennt und die noch bestehenden grundlegenden Differenzen zum Experiment überwinden sollte. Dafür ist jedoch zunächst die erfolgreiche Umsetzung der Einteilchen-Theorie unter Einbeziehung von Vielteilchen-Effekten und lokalen Feldern auf der Basis parameterfreier Elektronenstruktur-Rechnungen notwendig. Zur Manifestierung dieser Grundlage beizutragen, ist ein Ziel unserer Arbeit.

Mit der Erfindung des Lasers in den 60er Jahren und der raschen Entwicklung dieser Technologie rückten zunehmend nichtlineare Effekte in das Blickfeld des wissenschaftlichen Interesses. Inzwischen erstreckt sich das enorme Potential technologischer Anwendungen der nichtlinearen Optik (NLO) kristalliner Materialien von der Kommunikations- und Computertechnologie bis hin zu den Festkörperlasern. Zudem bietet sich die NLO-Spektroskopie aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit bzgl. der Materialsymmetrie hervorragend zur Materialcharakterisierung an. Die zweite Harmonische beispielsweise verschwindet identisch in inversionssymmetrischen Systemen, demzufolge können in solchen Materialien Symmetrieverletzungen infolge von Defekten oder Grenzflächen durch nichtverschwindende Meßwerte der zweiten Harmonischen detektiert werden. Zur erfolgreichen Anwendung solcher Verfahren bedarf es aber der genauen Kenntnis der Zusammenhänge zwischen der jeweiligen optischen Funktion und der elektronischen Struktur des untersuchten Materials.

Die genannten Aspekte haben maßgeblich dazu beigetragen, das Interesse und die Aktivitäten auf dem Gebiet der NLO bzw. SHG in den letzten Jahren erheblich zu forcieren [MS87, L90, HC93, CL94, HS95, LL95]. Obwohl die grundlegenden Prinzipien der SHG im Rahmen der Eielektronentheorie auf den ersten Blick theoretisch verstanden scheinen [S84', BC90], treten bei näherer Betrachtung eine Reihe ungeklärter Details zutage. Zudem ist die praktische Umsetzung auf konkrete Materialien theoretisch wie experimentell nach wie vor sehr eingeschränkt und darüber hinaus durch mangelhafte Überein-

stimmung zwischen den verschiedenen Ergebnissen gekennzeichnet. Seit der erstmaligen praktischen Erzeugung der zweiten Harmonischen durch Franken et al. [FH61] hat sich die experimentelle Situation qualitativ nicht verbessert, wobei das größte Problem darin besteht, daß die wenigen existierenden Daten zum größten Teil über zwanzig Jahre alt und auf den statischen Grenzfall oder sehr schmale Energieintervalle beschränkt sind. Auf der anderen Seite unterscheiden sich die theoretischen Arbeiten z.T. erheblich in ihren analytischen Zugängen und sind aufgrund der Komplexität der Formeln schwierig ineinander zu überführen, wodurch Vergleiche erschwert werden. Mit anderen Worten sind wir vom tatsächlichen Verständnis der nichtlinearen optischen Eigenschaften fester Körper noch weit entfernt, insbesondere verglichen mit dem Erkenntnisstand hinsichtlich der linearen optischen Eigenschaften. Aus diesem offensichtlichen Rückstand einerseits und den deutlichen Fortschritten im Verständnis der linearen Optik andererseits, gerade auch unter Verwendung von *ab initio* Methoden, ergibt sich zwangsläufig die Forderung und Möglichkeit, das gewonnene Wissen und die Erfahrungen in der Beschreibung linearer optischer Eigenschaften von Festkörpern auf die nichtlinearen Eigenschaften anzuwenden.

Die bisherigen Arbeiten zum theoretischen Verständnis der SHG basieren in der Regel auf der Näherung unabhängiger Teilchen und lassen sich zwei verschiedenen Ansätzen zuordnen: während der erste ausschließlich auf den statischen Grenzfall beschränkt ist, bezieht der zweite die volle Frequenzabhängigkeit mit ein. Die Verbindung zwischen beiden wird durch das Auftreten divergierender Terme in den expliziten Formulierungen erschwert. Im statischen Fall wurden zunächst eine Reihe semi-empirischer Methoden entwickelt, darunter das für eine Reihe verschiedener Materialien erfolgreiche Bindungsladungsmodell von Levine [L70]. Die Dichtefunktionaltheorie konnte später mit Hilfe der Formulierung der SHG-Suszeptibilität durch Greensche Funktionen zur Anwendung gebracht werden, wobei Levine und Allan [LA89] offenbar bereits die Berücksichtigung von Lokalfeldeffekten gelang. Einen völlig anderen Zugang fanden Dal Corso et al. [CM94] im Rahmen der Dichtefunktional-Störungstheorie, allerdings ebenfalls nur für verschwindende Anregungsfrequenzen. Beide Arbeiten konnten erfolgreich auf eine Vielzahl von Halbleitern angewendet werden, nichtsdestotrotz sind sie nicht oder nur unter großen Schwierigkeiten auf beliebige Frequenzen verallgemeinerbar. Eine erste Beschreibung von nichtlinearen optischen Funktionen im Rahmen einer Response-Theorie, wie z.B. der Reaktion der Stromdichte des Systems auf die äußeren Felder, und damit für beliebige Frequenzen, stammt von Butcher und McLean [BM63], die sich störungstheoretischer Methoden bedienen. Bei einer Auswertung ihrer Theorie im Rahmen einer Eielektronentheorie würden sie allerdings ebenfalls mit dem Problem divergenter Ausdrücke im statischen Grenzfall konfrontiert werden. Fast zehn Jahre später konnte Aspnes [A72] für kubische Materialien zeigen, daß diese Divergenz nur eine scheinbare ist. Trotzdem ging die Entwicklung der Theorie aufgrund dieses Problems nur schleppend voran, bis Ghahramani et al. [GM91] das Verschwinden der Divergenzen allgemein beweisen konnten. Wenig später entwickelten Sipe und Ghahramani [SG93] sowie Aversa und Sipe [AS95] einen divergenzfreien Zugang. Somit ist seit wenigen Jahren eine sichere theoretische Grundlage geschaffen, auf der aufbauend die SHG im Rahmen einer Einteilchentheorie konsistent und parameterfrei für verschiedene Materialien und in einem beliebigen Frequenzbereich be-

schrieben werden kann, und die darüber hinaus in dieser Allgemeinheit auch die Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten und lokalen Feldern gestattet. Damit ist auch das derzeitige Ziel auf diesem Gebiet klar vorgegeben: diese Theorie auf reale Systeme sprich verschiedenste Materialien anzuwenden und dadurch zum praktischen Verständnis der nichtlinearen optischen Eigenschaften zu gelangen. Dementsprechend gehen in den letzten Jahren vor allem von den Gruppen um Sipe [HS95] und um Lambrecht [R98'1, R98'2] diesbezügliche Aktivitäten aus, denen wir uns mit dieser Arbeit anschließen.

Die Vergleichbarkeit neuerer mit älteren theoretischen Arbeiten auf dem Gebiet der SHG ist beschränkt, da bis Ende der 80er Jahre vorwiegend semi-empirische Modelle zur Beschreibung der zugrundeliegenden Bandstrukturen verwendet wurden, was notwendig zu Ungenauigkeiten in der Beschreibung insbesondere der Wellenfunktionen und damit der Matrixelemente führt. In Verbindung mit der Variation der verschiedenen durchgeführten Rechnungen kommt es dadurch insgesamt zu erheblichen Unterschieden zwischen den Ergebnissen. Wir glauben jedoch, daß dieses Problem in der nächsten Zeit aufgrund der nunmehr fundierten theoretischen Basis und der numerischen Genauigkeit der *ab initio* Methoden überwunden wird, und wir wünschen, mit unserer Arbeit dazu beizutragen.

Im Mittelpunkt des wissenschaftlichen und technologischen Interesses der letzten zehn Jahre steht die halbleitende Verbindung Siliziumkarbid (SiC). Siliziumkarbid besitzt außerordentlich interessante physikalische Eigenschaften, insbesondere im Vergleich mit herkömmlichen industriell eingesetzten Halbleitern, wie ein weites Energie-Gap (2...3 eV verglichen mit 1.1/1.4 eV bei Si/GaAs), eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, hohe Durchbruchspannung und hohe thermische Leitfähigkeit (jeweils Faktor 10 verglichen mit Si/GaAs), sowie eine hohe Beständigkeit gegen Temperatur, Bestrahlung und Behandlung mit Chemikalien. Aus der Vielzahl dieser attraktiven Eigenschaften ergeben sich eine Fülle technologischer Applikationen (siehe z.B. [IS91, PE93, TA94, IC97] und darin enthaltene Referenzen). Zunächst bietet sich SiC vor allem auf dem Gebiet der Mikroelektronik als leistungsfähigere und/oder robustere Alternative zu den herkömmlichen Materialien Silizium und Galliumarsenid an, vor allem für Hochleistungs- und Hochfrequenzbauelemente, z.B. in der Kommunikationstechnologie. Doch auch in der Optoelektronik ist SiC ein gefragtes Material, vor allem zur Herstellung verschiedenfarbiger, insbesondere blauer und ultravioletter LEDs (*light emitting diode*) und Vollfarbdisplays, aber auch für Wellenleiter und für Photodioden und Photodetektoren im ultravioletten Bereich. Darüber hinaus wird SiC zunehmend als Werkstoff oder Elektronikbestandteil unter Extrembedingungen eingesetzt, z.B. bei Bremsen, Antrieben und in Hochtemperaturelektroniken in Hochgeschwindigkeitszügen und Überschallflugzeugen sowie zum Wärmeschutz und in der Kontrollelektronik in Raumfahrt- und Wiedereintrittstechnologien. Nicht zuletzt findet SiC inzwischen auch auf dem Gebiet der Photovoltaik Verwendung.

Der wesentliche Aspekt, der Siliziumkarbid vom grundlegenden wissenschaftlichen Standpunkt her faszinierend erscheinen läßt, besteht darin, daß SiC eigentlich nicht einfach ein Halbleiter ist, sondern eher eine "Klasse" von Halbleitern darstellt. Siliziumkarbid kann in einer Vielzahl von Kristallstrukturen kristallisieren, welche sich lediglich durch die unterschiedliche Stapelung der Si-C-Doppelschichten in einer Raumrichtung (Stapel-

7

richtung) voneinander unterscheiden. Dabei stellen die Si-C-Doppelschichten die grundlegenden strukturellen Elemente aller Polytypen dar. Die Eigenschaft des Polytypismus zeigen auch andere Materialien, aber bei weitem nicht in diesem Umfang: inzwischen sind mehr als 200 verschiedene Polytypen des SiC bekannt [VK66, JP83], wobei allerdings nur den am häufigsten auftretenden Strukturen mit den kürzeren Perioden praktische Bedeutung zukommt. Infolge der identischen Stöchiometrie unterscheiden sich die verschiedenen Polytypen in etlichen Eigenschaften nicht, so ist z.B. allen die starke Si-C-Bindung gemeinsam, welche die extreme physikalische und chemische Beständigkeit des Materials bedingt [JP83]. Trotzdem existiert aber diese Vielzahl an Polytypen, außerdem - und hier wird es interessant - variieren sie infolge der strukturellen Unterschiede in ihren elektronischen Eigenschaften [CH64]. Dieser Aspekt ist neben der Frage nach dem Ursprung des Phänomens Polytypismus beim SiC, für die bereits erste Erklärungen vorliegen [HC92], wesentlicher Gegenstand der aktuellen SiC-Forschung. Aufgrund seines ausgeprägten Polytypismus eignet sich das SiC auch hervorragend, geradezu prototypisch dazu, den Einfluß der Kristallstruktur auf lineare und nichtlineare optische Eigenschaften eingehend zu untersuchen. Genau an diesem Punkt knüpft auch unser konkretes Interesse an: in welcher Weise hängen die sich aus der elektronischen Bandstruktur ergebenden optischen Eigenschaften von der konkreten Anordnung der strukturell identischen Si-C-Doppelschichten, also vom Polytyp ab?

Als weitgehend unbekanntes und zudem interessantes Material steht das SiC im Mittelpunkt unserer Untersuchungen sowohl der linearen als auch der nichtlinearen optischen Eigenschaften. Zum Verständnis der für dieses Material erhaltenen Ergebnisse ist es natürlich erforderlich, diese mit denen anderer, bekannter Materialien in Relation zu bringen. Darüber hinaus untersuchen wir bisher ungeklärte Fragestellungen von allgemeinem Interesse natürlich auch an Materialien, deren Eigenschaften als weitgehend verstanden gelten und für die möglichst eine größere Menge experimenteller Daten zur Verfügung steht. Im linearen Fall haben wir dafür die Gruppe-IV-Halbleiter Silizium (Si) und Diamant (C) gewählt, deren Atome auch die Bestandteile des Siliziumkarbid bilden. Im Fall der nichtlinearen optischen Eigenschaften haben wir uns für die "klassischen" III-V-Halbleiter Galliumarsenid (GaAs), Galliumphosphid (GaP), Indiumarsenid (InAs) und Indiumphosphid (InP) entschieden, die sich neben ihrer vernünftigen Beschreibbarkeit im Pseudopotential-ebene-Wellen-Formalismus durch vergleichsweise große optische Nichtlinearitäten [S86, BJ91] auszeichnen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert. Im zweiten Kapitel skizzieren wir die theoretischen Grundlagen der Beschreibung von Festkörpern im allgemeinen und insbesondere unter Verwendung eines *ab initio* Zuganges, daran schließt sich eine kurze Einführung in die Theorie der linearen und (in zweiter Ordnung) nichtlinearen optischen Eigenschaften an. Im dritten Kapitel geben wir einen Überblick über die in den Berechnungen verwendeten Methoden und Materialgrößen, außerdem führen wir dort eine ausführliche Diskussion zur Konvergenz der Ergebnisse hinsichtlich wesentlicher Rechenparameter durch. In den zwei folgenden Kapiteln stellen wir unsere Ergebnisse vor. Während das vierte Kapitel sich mit den linearen optischen Eigenschaften der kubischen Gruppe-IV-Verbindungen Si, SiC und C und den wesentlichen Polytypen des SiC (2H,4H,6H,3C)

beschäftigt, ist darauf aufbauend das fünfte Kapitel der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) gewidmet, zunächst am Beispiel der III-V-Verbindungen GaP, GaAs, InP, InAs und dann für die SiC-Polytypen. Im Anschluß daran geben wir im sechsten Kapitel eine Zusammenfassung der gewonnenen Resultate und zeigen in einem kurzen Ausblick, an welchen Punkten diese Arbeit innerhalb des allgemeinen Rahmens, in den sie eingebettet ist, fortgeführt werden kann. In den folgenden Anhängen werden u.a. die Grundgedanken der verwendeten Tetraedermethoden dargestellt, ein Überblick über das Material SiC und die untersuchten Polytypen gegeben sowie eine Reihe zum Vergleich oder Verständnis benötigter Konstanten und Spektren für die hier untersuchten Materialien angegeben.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Vielteilchentheorie

#### 2.1.1 Das Fundamentale Gleichungssystem

Betrachten wir das Kristallelektronensystem des Festkörpers als ein System vieler Teilchen, die vermöge starker Coulomb-Wechselwirkungen miteinander verbunden und noch externen Feldern (Potential der Atomkerne, Strahlung etc.) ausgesetzt sind. Im Rahmen der Methode der Greenschen Funktionen kann das Kristallelektronensystem vollständig durch das folgende, von Hedin und Lundqvist [HL69] eingeführte System gekoppelter Differentialgleichungen, das sogenannte Fundamentale Gleichungssystem (FGS), beschrieben werden:

$$\Sigma(1, 2) = i\hbar \int d(3, 4) W(1^+, 3) G(1, 4) \Gamma(4, 2; 3), \quad (2.1)$$

$$P(1, 2) = -i\hbar \int d(3, 4) G(2, 3) G(4, 2) \Gamma(3, 4; 1), \quad (2.2)$$

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int d(3, 4) v(1, 3) P(3, 4) W(4, 2), \quad (2.3)$$

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2) \delta(1, 3) + \int d(4, 5, 6, 7) \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6) G(7, 5) \Gamma(6, 7; 3), \quad (2.4)$$

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m_e} - V_{ion}(1) - V_H(1) \right] G(1, 3) - \int d(2) \Sigma(1, 2) G(2, 3) = \delta(1, 3). \quad (2.5)$$

Hierbei stellt die Polarisationsfunktion  $P$  die für uns zentrale Größe dar, da diese in die später zu untersuchenden optischen Eigenschaften eingeht. Weiterhin bezeichnet  $\Sigma$  die Austausch-Korrelations-Selbstenergie,  $v(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$  das klassische "nackte" und  $W$  das abgeschirmte Coulomb-Potential, sowie  $\Gamma$  die Vertexfunktion. Mit  $V_{ion}$  ist das Potential der Ionenrümpfe<sup>1</sup> bezeichnet, und das Hartree-Potential  $V_H$ , welches die klassische Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt, ist entsprechend  $V_H(1) = -i\hbar \int d(2) v(1, 2) G(2, 2^+)$  gegeben. Die Masse des freien Elektrons wird mit  $m_e$  bezeichnet. Für die Raum-, Spin- und Zeitvariablen benutzen wir die gängigen Abkürzungen  $(1) = (\vec{r}_1, \xi_1, t_1)$  und  $(1^+) = (\vec{r}_1, \xi_1, t_1 + 0^+)$ .

$G(1, 2)$  bezeichnet die "volle" Greensche Einteilchen-Funktion, die die Ausbreitung eines Quasiteilchens von 2 nach 1 entsprechend der Bewegungsgleichung (2.5) beschreibt.

---

<sup>1</sup>Um die Coulomb-Singularität der ionischen Potentiale in Kernnähe numerisch zu umgehen, wird  $V_{ion}$  in praktischen Rechnungen oft durch Pseudopotentiale beschrieben, die in der Regel nichtlokal sind.

Die Bezeichnung Quasiteilchen rührt daher, daß in diesen selbst nun ein Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen des ursprünglichen Vielteilchensystems enthalten ist, und sie den ursprünglich betrachteten Teilchen, genauer den Kristallelektronen und Löchern, nicht mehr entsprechen, obwohl sie in Analogie zu jenen durch Wellenfunktion und Energie charakterisiert werden. Eine direkte physikalische Bedeutung kommt aber auch den Quasiteilchen zu: sie entsprechen elementaren (elektronenartigen oder lochartigen) Anregungen des Festkörpers.

Im Falle verschwindender Austausch-Korrelations-Wechselwirkungen ( $\Sigma = 0$ ) erhält man die nichtwechselwirkende oder sogenannte "nackte" Greenfunktion  $G_0$  aus Gl. (2.5). Dies entspricht der bekannten Hartree-Näherung unkorrelierter Elektronen;  $G_0$  beschreibt dann ein Teilchen (Elektron oder Loch) mit der Energie  $\epsilon$ , die durch die energetische Lage der Polstelle der Greenfunktion in der komplexen Ebene gegeben ist. Mittels  $G_0$  läßt sich Gl. (2.5) in einer anderen Form schreiben:

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \int d(3,4) G_0(1,3) \Sigma(3,4) G(4,2), \quad (2.6)$$

in welcher sie als Dyson-Gleichung bezeichnet wird. Daraus läßt sich  $G$  in Kenntnis der Selbstenergie selbstkonsistent bestimmen.

Zur Behandlung von Vielteilchenproblemen mittels Greenscher Funktionen stehen zwei verschiedene, aber prinzipiell äquivalente Zugänge zur Verfügung: (i) zum einen die Methode der Bewegungsgleichungen, derer wir uns bedienen wollen, (ii) zum anderen die Methode der Feynman-Diagramme. Zur Veranschaulichung der letzteren ist in Abb. 2.1 das FGS unter Verwendung der Diagramme dargestellt [S88].

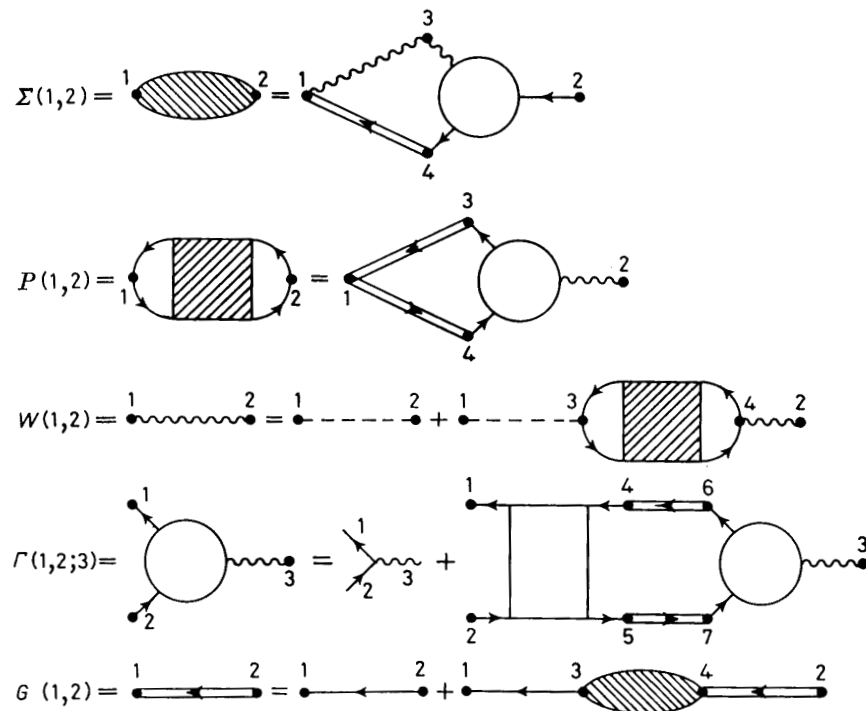


Abbildung 2.1: Fundamentales Gleichungssystem in Diagrammtechnik.



Zur vollständigen Beschreibung des Vielteilchensystems muß das FGS selbstkonsistent gelöst werden. Selbstverständlich ist dies nur näherungsweise möglich. Da die Austausch-Korrelations-Selbstenergie die gesamte nichtklassische Elektron-Elektron-Wechselwirkung innerhalb der Bewegungsgleichung enthält, ist sie Ausgangspunkt möglicher Näherungen. Auf die für uns wesentlichen wollen wir im folgenden Abschnitt näher eingehen.

### 2.1.2 Näherungen

Die einfachste Näherung zur Lösung des FGS stellt die Näherung unabhängiger Teilchen dar. In dieser werden die Wechselwirkungen der Teilchen durch Austausch und Korrelation völlig vernachlässigt, d.h. wir setzen

$$\Sigma(1, 2) = 0. \quad (2.7)$$

Wie man sich anhand Gl. (2.5) leicht überzeugen kann, entspricht diese Näherung hinsichtlich der Greenschen Einteilchen-Funktion („Einteilchenbild“) wieder der Hartree-Näherung. Im „Zweiteilchenbild“ hingegen entspricht die Näherung unabhängiger Teilchen der sogenannten Random Phase Approximation (RPA), die auf Nozières und Pines [NP58] zurückgeht. Mit  $\Sigma(1, 2) = 0$  ergibt sich die Polarisationsfunktion als Zweiteilchen-Funktion zu  $P_0(1, 2) = -i\hbar G(1, 2)G(2, 1)$  wegen  $\Gamma_0(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3)$ . Das bedeutet, daß zur Bestimmung der Polarisationsfunktion (und der Vertexfunktion) Beiträge höherer Ordnung (vgl. Gl. (2.10), in der Diagrammtechnik die sogenannten Leiter-Diagramme,) vernachlässigt werden. Mit anderen Worten werden nur Einteilchenprozesse einbezogen, Zweiteilchen-Effekte (die z.B. zu Exzitonen führen) und höhere Effekte bleiben prinzipiell unberücksichtigt.

Wir können die Ergebnisse der RPA als Ansatz benutzen und damit im Sinne einer Iteration erneut in das FGS eingehen. Indem wir mittels der Polarisationsfunktion  $P_0$  und der Vertexfunktion  $\Gamma_0$  unabhängiger Teilchen das abgeschirmte Coulomb-Potential  $W$  bestimmen, erhalten wir damit eine neue Austausch-Korrelations-Selbstenergie

$$\Sigma^{GW}(1, 2) = i\hbar W(1^+, 2)G(1, 2). \quad (2.8)$$

Diese Näherung der Selbstenergie wurde 1965 von Hedin [H65] vorgeschlagen und heißt entsprechend der Gleichung GW-Approximation (GWA). Sie entspricht der linearen Approximation einer störungstheoretischen Entwicklung der Selbstenergie nach dem abgeschirmten Coulomb-Potential. Dieser die Austausch-Korrelations-Selbstenergie beschreibende (energieabhängige) Operator ist räumlich und zeitlich nichtlokal sowie nicht hermitesch, so daß seine Eigenwerte i.allg. komplex sind. Die Erwartungswerte  $\Sigma^{GW}$  der Selbstenergie in GWA liefern die Grundlage für sogenannte Quasiteilchenkorrekturen, auf die wir später genauer eingehen wollen (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Gehen wir mit Gl. (2.8) in die Vertexfunktion ein, finden wir für diese eine Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE), deren Kern wir näherungsweise durch  $\frac{\delta\Sigma}{\delta G} \approx W$  beschreiben, d.h. wir vernachlässigen den Term  $G\frac{\delta W}{\delta G}$ , der i.allg. als klein angenommen wird [S74]. Damit gehen wir in Gl. (2.2) ein und erhalten für die Polarisationsfunktion die Darstel-

lung

$$P(1, 2) = -i\hbar G(1, 2)G(2, 1) + i\hbar \int d(3, 4, 6, 7) G(1, 3)G(4, 1)W(3, 4)G(3, 6)G(7, 4)\Gamma(6, 7; 1), \quad (2.9)$$

die wir ebenfalls in eine BSE überführen wollen. Dies gelingt jedoch nur unter Verwendung der dreizeitigen Polarisationsfunktion  $P(11^+, 22^+)$ , in welcher die einzeitige Polarisationsfunktion  $P(1, 2)$  als Spezialfall  $P(1, 2) = P(11, 22)$  enthalten ist. Damit gewinnen wir mit der RPA-Polarisationsfunktion  $P_0$  aus Gl. (2.9)

$$P(11', 22') = P_0(11', 22') + \int d(3, 4) P_0(11', 34)W(3, 4)P(34, 22'), \quad (2.10)$$

die gewünschte Bethe-Salpeter-Gleichung für die Polarisationsfunktion in GWA. Diese BSE stellt den Ausgangspunkt für die Einbeziehung der Exzitonen (Zweiteilchen-Effekte) dar. Dazu ist Gl. (2.10) vollständig und simultan mit Gl. (2.3) zu lösen. Die Terme, die sich durch Berücksichtigung des Ausdruckes  $P_0 W P$  aus Gl. (2.10) ergeben, heißen Vertex-Korrekturen, da sie aus der Abweichung der Vertexfunktion vom Einsoperator resultieren.

Aus der Einbeziehung der Exzitonen in die Polarisationsfunktion erwarten wir eine Verringerung der Anregungsenergien aufgrund der Elektron-Loch-Anziehung sowie eine Coulombüberhöhung der optischen Matricelemente; beide Effekte konnten in den bisher einzigen dazu durchgeführten, allerdings nicht parameterfreien Rechnungen von Hanke und Sham [HS79] bestätigt werden. Die vollständige Berechnung der Vertex-Korrekturen erweist sich als numerisch außerordentlich kompliziert. Zudem haben einige andere Arbeiten [SG93, HB98] ergeben, daß die Berechnung aller Größen und Korrekturen im Rahmen des FGS selbstkonsistent durchgeführt werden muß, andernfalls verschlechtert sich die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Damit wird letztlich klar, daß wir die Vertex-Korrekturen entweder konsistent mit Gl. (2.3) berechnen müssen oder aber vernachlässigen können. Andererseits steht eine vollständige parameterfreie Beschreibung allein der Einteilchen-Effekte in optischen Spektren bisher noch aus. Diese bildet jedoch eine unabdingbare Grundlage für die Einbeziehung von Wechselwirkungen höherer Ordnung wie Exzitonen oder anderer Mehrteilchen-Effekte. Daher wollen wir uns in dieser Arbeit zunächst auf die parameterfreie Behandlung der Einteilchen-Theorie konzentrieren und die dem zweiten Term der rechten Seite von Gl. (2.10) entsprechenden Exzitonen vernachlässigen.

Mit der Vernachlässigung der Exzitonen (und aller höheren Mehrteilchen-Wechselwirkungen) haben wir das System der Kristallelektronen in ein System voneinander unabhängiger Quasiteilchen überführt, (daher heißt diese Vorgehensweise auch Näherung unabhängiger Quasiteilchen), welche sich in einem effektiven Potential bewegen, das durch die Austausch-Korrelations-Selbstenergie vermittelt wird. Dabei sind die ursprünglichen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen des Kristallelektronensystems nun teils in dem effektiven Potential, teils in den Quasiteilchen selbst enthalten. Im übrigen wird jede mögliche Näherung von Austausch und Korrelation im Rahmen eines solchen Quasiteilchensystems als Quasiteilchennäherung bezeichnet. Die von uns verwendete Beschreibung mittels Austausch-Korrelations-Selbstenergie und deren Näherung in GWA stellt dabei nur eine Möglichkeit dar, in der Literatur findet sich eine Reihe anderer [SG96, VK97].

Es besteht jedoch weitgehende Übereinstimmung, daß die GWA die zur Zeit im Vergleich mit gemessenen Photoemissionsspektren besten Ergebnisse in der Beschreibung von Anregungsspektren liefert; zudem ist sie die einzige Näherung, die konsistent aus dem FGS abgeleitet werden kann, weshalb wir auch die hier skizzierte Vorgehensweise gewählt haben.

Mit den hier angesprochenen Näherungen haben wir die allgemeinen Ansätze zur Lösung des FGS und insbesondere zur Bestimmung der Polarisationsfunktion aufgezeigt, die wir entweder als Polarisationsfunktion unabhängiger Teilchen oder unabhängiger Quasiteilchen berechnen werden. Weiterhin haben wir gesehen, daß die Größe, deren Bestimmung die wesentliche Schwierigkeit darstellt, die Austausch-Korrelations-Selbstenergie ist. In den folgenden Abschnitten wollen wir uns noch einem anderen theoretischen Zugang, der Dichtefunktionaltheorie zuwenden, einer Methode, die als ein sinnvoller Schritt zur Beschreibung der Selbstenergie interpretiert werden kann und darüber hinaus besonders gut zur (sogar parameterfreien) numerischen Umsetzung geeignet ist.

## 2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) stellt prinzipiell einen zum vorgestellten Konzept der Quasiteilchen bzw. Greenschen Funktionen analogen Zugang zur Beschreibung von Festkörpereigenschaften dar: wir bilden ein System wechselwirkender Teilchen auf ein System nichtwechselwirkender (Quasi-) Teilchen in einem effektiven Potential ab. Im Unterschied zur Greenschen Funktionentheorie, die Anregungen eines oder mehrerer Teilchen beschreibt, konzentriert sich die DFT auf den Grundzustand des Systems und damit auf ein System ohne Anregungen. Deshalb haben die hier auftretenden nichtwechselwirkenden Teilchen keine direkte physikalische Entsprechung. Ein weiterer Unterschied besteht in der dem Ansatz zugrundeliegenden Größe; war es in der Quasiteilchentheorie die Greensche Funktion, ist es nun die Dichte der (wechselwirkungsfreien) Elektronen.

### 2.2.1 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Wir beschreiben das Kristallelektronensystem des Festkörpers durch einen Hamiltonian  $H$  (vgl. Gl. (2.5)). Dann lassen sich die Grundzustandsenergie  $E_g$  und die Grundzustands-Elektronendichte  $n_g(\vec{r})$  aus den Erwartungswerten dieses Hamiltonoperators bzw. des Dichteoperators im Grundzustand  $|g\rangle$  berechnen. Der Grundgedanke der Dichtefunktionaltheorie wurde von Hohenberg und Kohn im nach ihnen benannten Hohenberg-Kohn-Theorem [HK64] formuliert und besteht darin, die Elektronendichte nicht nur als Funktional des Grundzustandes  $n = n[|g\rangle]$  aufzufassen, sondern auch umgekehrt den Grundzustand bzw. dessen Energie als Funktional der Dichte:

$$E_g = E[n_g]. \quad (2.11)$$

Der Grundzustand ist dadurch charakterisiert, daß die Gesamtenergie ein Minimum annimmt. Die Variationsableitung des Energiefunktionals nach der Ladungsdichte führt auf

effektive Einteilchengleichungen, die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen [KS65]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}; [n(\vec{r})]) \right\} \varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (2.12)$$

wobei erneut  $V_H(\vec{r})$  das Hartree-Potential,  $V_{ion}(\vec{r})$  das Potential der Atomrümpfe und  $V_{XC}(\vec{r}; [n])$  das Austausch-Korrelations-Potential bezeichnen, letzteres beschreibt die nichtklassischen Beiträge der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Dabei haben wir im Rahmen der adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung [BO27] die Bewegung der Ionenrümpfe gegeneinander vernachlässigt. Mit Gl. (2.12) beschreiben wir ein System von  $(N)$  unabhängigen Teilchen mit den Wellenfunktionen  $\varphi_i^{KS}$  und den (sogenannten Kohn-Sham- (KS)) Eigenwerten  $\epsilon_i^{KS}$ . Letztere besitzen als Lagrange-Parameter des Variationsverfahrens keine eigentlich physikalische Bedeutung (z.B. als Anregungsenergien der Elektronen), da Gl. (2.12) eben nur den Grundzustand des Systems beschreibt. Die Grundzustandsdichte  $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{KS}(\vec{r})|^2$  kann aus den Wellenfunktionen  $\varphi_i^{KS}$  bestimmt werden.

Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen ist es erforderlich, das darin enthaltene Austausch-Korrelations-Potential zu bestimmen. Darauf wollen wir im folgenden Abschnitt näher eingehen.

## 2.2.2 Die lokale Dichtenäherung

Das in die Kohn-Sham-Gleichungen eingehende Austausch-Korrelations-Potential ist im Rahmen der DFT nicht explizit gegeben, sondern nur durch die Variationsableitung des (der aus dem FGS bekannten Selbstenergie  $\Sigma$  entsprechenden, ebenfalls unbekannten) Austausch-Korrelations-Energiefunktionals nach der Ladungsdichte definiert:

$$V_{XC}(\vec{r}; [n(\vec{r})]) = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.13)$$

Im Rahmen der sogenannten Lokaldichtenäherung (LDA) [KS65] wird dieses Energiefunktional durch

$$E_{XC}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(n)|_{n(\vec{r})} \quad (2.14)$$

lokal approximiert mit der Austausch-Korrelations-Energie pro Elektron  $\epsilon_{XC}^{hom}$  eines homogenen Elektronengases der Dichte  $n$ . Damit erhält man für das Austausch-Korrelations-Potential

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{d(n \epsilon_{XC}^{hom}(n))}{dn} \Big|_{n(\vec{r})}. \quad (2.15)$$

Diese Näherung ist plausibel für Systeme mit schwach veränderlicher Dichte  $n(\vec{r})$ , liefert jedoch auch für stark fluktuierende Dichten gute Ergebnisse bzgl. Struktur und Energetik, wie die Erfahrung gezeigt hat [BW93, GL76].

Somit haben wir die Schwierigkeit,  $V_{XC}$  eines realen, inhomogenen Elektronengases zu bestimmen, auf die Berechnung von  $\epsilon_{XC}^{hom}$  des homogenen Elektronengases zurückgeführt. Die exakte Lösung dieses Problems ist allerdings nur im Grenzfall hoher oder geringer Dichten möglich. Daher werden in den meisten Rechnungen im Rahmen der DFT-LDA Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen des homogenen Elektronengases [CA80, PZ81] benutzt, die allerdings den exakten Lösungen numerisch beliebig nahe kommen.

Die Dichtefunktionaltheorie gibt uns, wie wir gesehen haben, die Möglichkeit, ein System wechselwirkender Teilchen insbesondere unter Berücksichtigung von Austausch und Korrelation zu beschreiben. Das bedeutet konkret, daß wir beim Erreichen des absoluten Minimums der Gesamtenergie parameterfrei einerseits die atomare Geometrie des Kristalls als kräftefreien Grundzustand mit einer theoretischen Gitterkonstante beschreiben können. Andererseits erhalten wir ebenfalls parameterfrei formal eine elektronische Bandstruktur, welche die Dispersion der realen Bänder größtenteils richtig, allerdings die energetischen Bandabstände nicht korrekt wiedergibt. Das letzte Problem läßt sich oft durch eine einfache Korrektur in Form einer starren Verschiebung weitgehend beheben, so daß die Kohn-Sham-Bandstruktur bereits eine recht gute Näherung der tatsächlichen Anregungsenergien darstellt. Darüber hinaus bildet sie eine hervorragende Grundlage, um darauf aufbauend zu einer befriedigenden Beschreibung der elektronischen Anregungen zu gelangen.

In dieser Hinsicht hat sich die Verbindung der Dichtefunktionaltheorie mit der Methode der Greenschen Funktionen als äußerst fruchtbar erwiesen. Im folgenden Abschnitt wollen wir zeigen, wie in Verbindung mit der zuvor besprochenen Quasiteilchentheorie den hier erhaltenen Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen eine physikalische Bedeutung zuzuordnen ist.

### 2.2.3 Zusammenhang mit der Vielteilchentheorie

Obwohl die Kohn-Sham-Eigenwerte, wie bereits erwähnt, nicht als Anregungsenergien des Systems betrachtet werden können, werden sie dennoch meist mit der elektronischen Bandstruktur der Festkörper in Verbindung gebracht. In gewisser Weise ist dieses Vorgehen auch gerechtfertigt. Vom Standpunkt der GW-Approximation aus können wir von der inhomogenen Dyson-Gleichung (2.5) mittels einer Greenschen Einteilchen-Funktion  $G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_i \frac{\psi_i^{GW}(\vec{r}) \psi_i^{GW*}(\vec{r}')}{E - \epsilon_i(E)}$  formal in der Nähe der Position des Hauptpeaks der entsprechenden Spektralfunktion bei  $\epsilon = \epsilon_i^{GW}$  zur folgenden Schrödinger-ähnlichen Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right\} \psi_i^{GW}(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r}' \Sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \epsilon_i^{GW}) \psi_i^{GW}(\vec{r}') = \epsilon_i^{GW} \psi_i^{GW}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

übergehen, wobei die Quasiteilchen durch die Wellenfunktionen  $\psi_i^{GW}$  und die Energien  $\epsilon_i^{GW}$  beschrieben werden. Beim Vergleich dieser sogenannten Quasiteilchengleichung mit den Kohn-Sham-Gleichungen (2.12) wird die Ähnlichkeit offensichtlich. Für viele Halbleiter ergibt sich tatsächlich eine sehr gute Übereinstimmung der Wellenfunktionen  $\psi_i^{GW}$  und  $\varphi_i^{KS}$ , was allerdings nur für Bandkanten nahe der fundamentalen Energielücke explizit gezeigt wurde [HL85, GS88]. Die Abweichung der Kohn-Sham-Eigenwerte  $\epsilon_i^{KS}$  von den Quasiteilchenenergien  $\epsilon_i^{GW}$  ist deutlich größer (typischerweise 40...50%) und abhängig vom Material [B93]. Trotz der physikalischen Unterschiede bleibt die formale Ähnlichkeit der Quasiteilchengleichung zu den KS-Gleichungen bestehen, die uns die Möglichkeit bietet, aufgrund der näherungsweise übereinstimmenden Wellenfunktionen  $\psi_i^{GW}$  und  $\varphi_i^{KS}$  die Störungstheorie anzuwenden. Mit  $\psi_i^{GW} \approx \varphi_i^{KS}$  finden wir die folgende Beziehung:

$$\epsilon_i^{GW} = \epsilon_i^{KS} + \langle \psi_i^{KS} | \Sigma(\epsilon_i^{GW}) - V_{XC} | \psi_i^{KS} \rangle = \epsilon_i^{KS} + \delta_i. \quad (2.17)$$

Damit ergeben sich die Quasiteilchenenergien als Ergebnisse einer Störungsrechnung erster Ordnung mit dem Störoperator  $(\Sigma(\epsilon_i^{GW}) - V_{XC})$ , deren Startwerte die DFT-LDA liefert. Die Matrixelemente  $\delta_i$  dieses Störoperators werden als Quasiteilchenkorrekturen (QTK) bezeichnet, wobei die Nichtdiagonalelemente des Störoperators aufgrund ihrer Kleinheit vernachlässigt werden [HL85]. Genauer gesagt verschieben sich die KS-Energien  $\epsilon_i^{KS}$  um die Realteile der QTK  $\delta_i$ , während die Imaginärteile der  $\delta_i$  endlichen Lebensdauern der Quasiteilchen entsprechen und für die Bandstrukturen bedeutungslos sind. Die Quasiteilchenkorrekturen stellen die Grundlage für die praktische Berechnung von Bandstrukturen und optischen Eigenschaften in der GW-Näherung dar (siehe z.B. [HL85, GS88]), auf letzteres werden wir später (Abschnitt 2.3.5) noch genauer eingehen.

Erinnern wir uns jetzt daran, daß die GWA ja eine iterative Weiterentwicklung der Näherung unabhängiger Teilchen darstellt, so können wir in der letzteren die Wellenfunktionen und Eigenwerte aus der DFT-LDA verwenden, womit den  $\varphi_i^{KS}$  und  $\epsilon_i^{KS}$  schließlich doch eine physikalische Bedeutung zugewiesen wird (auf die wir im folgenden gegebenenfalls argumentativ zurückgreifen werden). Strenggenommen gehen die Ergebnisse der DFT-LDA eigentlich über die Näherung unabhängiger Teilchen hinaus, da in die Kohn-Sham-Gleichungen bereits nichtverschwindende Austausch-Korrelations-Beiträge eingehen.

Schließlich bleibt noch anzumerken, daß wir nun trotzdem keineswegs die Anregungen des Systems korrekt beschrieben haben. Der wesentliche Unterschied zu experimentell, genauer mittels Photoemission [H83] bzw. Inverser Photoemission [H90] bestimmten elektronischen Bandstrukturen resultiert aus der Differenz der  $\epsilon_i^{KS}$  und  $\epsilon_i^{GW}$  und zeigt sich am deutlichsten in einer erheblichen Unterschätzung der fundamentalen Energielücke von Halbleitern (dem sogenannten Gap-Problem) in den DFT-LDA-Rechnungen. Diesem systematischen Problem müssen wir in unseren weiteren Betrachtungen Rechnung tragen, wenn wir die Dichtefunktionaltheorie in der angegebenen Weise nutzen wollen.

## 2.3 Lineare optische Eigenschaften: die dielektrische Funktion

### 2.3.1 Makroskopische dielektrische Funktion

Die makroskopische dielektrische Funktion (DF)  $\tilde{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$  eines Materials beschreibt dessen lineare Antwort (im Rahmen einer linearen Response-Theorie) auf ein äußeres makroskopisches elektrisches Feld  $\vec{E}^{ext}(\vec{q}, \omega)$  der Frequenz  $\omega$  und des Wellenvektors  $\vec{q}$ . Mit anderen Worten beschreibt sie die Abweichung des makroskopischen resultierenden totalen internen Feldes  $\vec{E}(\vec{q}, \omega)$  vom externen<sup>2</sup>:  $\vec{E}^{ext}(\vec{q}, \omega) = \tilde{\epsilon}(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega)$ . Die uns interessierenden optischen Eigenschaften des betrachteten Materials ergeben sich aus der makroskopischen dielektrischen Funktion im sogenannten optischen Limes, also im Grenzfall verschwindenden Lichtwellenvektors ( $\vec{q} \rightarrow 0$ ).

In der longitudinalen oder Längen-Eichung, in der wir das externe makroskopische Feld als longitudinale Störung (infolge externer Ladungen) durch ein äußeres Feld mit

<sup>2</sup>Ein anschauliches Beispiel dafür ist die Relation zwischen abgeschirmtem und nacktem Coulomb-Potential:  $W(1, 2) = \int d(3) \epsilon^{-1}(1, 3) v(3, 2)$ . Die Größe  $\epsilon^{-1}$  heißt Abschirmfunktion.

$\vec{E}^{ext} \sim e^{i\vec{q}\vec{r}}$  bzw. einen Störoperator  $\sim V\rho$  (mit der Ladungsverteilung  $\rho$  und dem skalaren Potential  $V$  des Feldes) beschreiben, erhalten wir eine longitudinale DF  $\varepsilon_l(\vec{q}, \omega) = \vec{e}_{||}\hat{\varepsilon}(\omega)\vec{e}_{||}$  mit  $\vec{e}_{||} = \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|}$ . In der transversalen oder Coulomb-Eichung, in der wir das externe makroskopische Feld als transversale Störung (infolge elektromagnetischer Strahlung/Licht) durch ein Vektorpotential  $\vec{A}$  bzw. einen Störoperator  $\sim \vec{A}\vec{v}$  beschreiben, erhalten wir eine transversale DF  $\varepsilon_t(\vec{q}, \omega) = \vec{e}_{\perp}\hat{\varepsilon}(\omega)\vec{e}_{\perp}$  mit  $\vec{e}_{\perp} = \vec{e}_{\perp}(\vec{q}) \perp \hat{q}$  und  $\vec{e}_{\perp}$  als dem normierten Polarisationsvektor des äußeren Feldes. Die Funktion  $\hat{\varepsilon}(\omega)$  wird in beliebigen Festkörpern durch einen zweistufigen Tensor, den sogenannten dielektrischen Tensor (DT) mit  $\hat{\varepsilon}(\omega) \hat{=} \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$  beschrieben.

Im optischen Grenzfall kann die Gleichheit von longitudinaler und transversaler DF entsprechend  $\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \varepsilon_l(\vec{q}, \omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \varepsilon_t(\vec{q}, \omega)$  gezeigt werden [AK60, SF84]. In kubischen Materialien wird der DT diagonal  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon(\omega)\delta_{\alpha\beta}$  und besitzt nur eine nichtverschwindende unabhängige Komponente, weshalb die Gleichheit von longitudinaler und transversaler DF im optischen Limes für beliebig orientierte  $\vec{q}$  gilt (vgl. auch Abschnitt 2.3.4). In Materialien beliebiger Symmetrie kann der DT  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$  ebenfalls übereinstimmend in longitudinaler und transversaler Eichung abgeleitet werden, allerdings unter der Voraussetzung, daß der Wellenvektor  $\vec{q}$  entsprechend der kartesischen Richtungen parallel zu einer der Hauptachsen des Kristalls verläuft. Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge, auch hinsichtlich der Symmetrie, verzichten wir im folgenden auf die Indizierung der DF als transversal oder longitudinal. Darüber hinaus verwenden wir allgemein die Bezeichnung  $\varepsilon(\omega)$  für die DF, soweit nicht wie z.B. im Fall hexagonaler Kristalle die Tensordarstellung  $\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$  zwingend erforderlich ist.

### 2.3.2 Ehrenreich-Cohen-Formel und lokale Felder

Die mikroskopische longitudinale dielektrische Funktion ist direkt mit der Polarisationsfunktion aus Gl. (2.2) verbunden und kann darüber aus dem FGS gewonnen werden:

$$\varepsilon(1, 2) = \delta(1, 2) - \int d(3) v(1, 3) P(3, 2) \quad (2.18)$$

Wir beschreiben den Festkörper, dessen optische Eigenschaften wir untersuchen wollen, in der in Abschnitt 2.1.2 diskutierten Näherung unabhängiger Teilchen (bzw. unabhängiger Quasiteilchen). Mit der entsprechenden Polarisationsfunktion unabhängiger Teilchen ist die dielektrische Funktion durch

$$\varepsilon(1, 2) = \delta(1, 2) + i\hbar \int d(3) v(1, 3) G_0(3, 2) G_0(2, 3) \quad (2.19)$$

gegeben. Obwohl wir in den praktischen Rechnungen die DFT-LDA benutzen und darin ja bereits partiell Austausch und Korrelation enthalten sind, wollen wir auch in diesem Fall die Bezeichnung  $G_0$  der nackten Greenschen Funktion beibehalten. In der Näherung unabhängiger Quasiteilchen haben wir lediglich die in Gl. (2.18) verwendete Greenfunktion  $G_0$  durch die Greenfunktion  $G$  der GWA zu ersetzen.

Aufgrund der Translationssymmetrie des Festkörpers bietet sich eine Darstellung mittels Blochscher Funktionen  $|n\vec{k}\rangle$  an, die sowohl die Dyson-Gleichung (2.5) als auch die

Kohn-Sham-Gleichungen (2.12) erfüllen können. Dabei bezeichnet  $\vec{k}$  einen Wellenvektor der ersten Brillouinzone (BZ) und  $n$  den Bandindex. Führen wir zusätzlich eine Fouriertransformation bzgl. der Ortskoordinaten durch, erhalten wir aus Gl. (2.18) eine allgemeine Darstellung der mikroskopischen dielektrischen Funktion

$$\varepsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \omega) = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{nn'} \frac{[f(\epsilon_{n'}(\vec{k}')) - f(\epsilon_n(\vec{k}))] \langle n\vec{k} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle \langle n\vec{k} | e^{i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}} | n'\vec{k}' \rangle^*}{\epsilon_{n'}(\vec{k}') - \epsilon_n(\vec{k}) + \hbar(\omega + i\eta)}, \quad (2.20)$$

die Ehrenreich-Cohen-Formel [EC59] in ihrer Form nach Adler und Wiser [A62, W63] mit den Vektoren  $\vec{G}, \vec{G}'$  des reziproken Gitters. Die Zustände sind entsprechend der Fermifunktion  $f(\epsilon_n(\vec{k}))$  besetzt. Gehen wir davon aus, daß wir nur vollständig besetzte Valenz- ( $f(\epsilon_{n=v}) = 1$ ) und vollständig unbesetzte Leitungsbänder ( $f(\epsilon_{n=c}) = 0$ ) im unangeregten System vorfinden - eine Annahme, die in den meisten Halbleitern für nicht zu hohe Temperaturen gerechtfertigt ist - und berücksichtigen die zweifache Entartung der Zustände bzgl. des Spins durch einen Faktor 2, so erhalten wir die Ehrenreich-Cohen-Formel in einer vereinfachten Form:

$$\varepsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \omega) = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{16\pi e^2}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \sum_{cv} \times \left\{ \frac{\langle v\vec{k} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | c\vec{k}' \rangle \langle c\vec{k}' | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}} | v\vec{k} \rangle}{\epsilon_c(\vec{k}') - \epsilon_v(\vec{k}) + \hbar(\omega + i\eta)} - \frac{\langle c\vec{k} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | v\vec{k}' \rangle \langle v\vec{k}' | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}} | c\vec{k} \rangle}{\epsilon_v(\vec{k}') - \epsilon_c(\vec{k}) + \hbar(\omega + i\eta)} \right\}. \quad (2.21)$$

Die mikroskopische dielektrische Funktion fluktuiert (wie auch das mikroskopische Feld) auf der Skala der interatomaren Abstände aufgrund der auf dieser Skala ebenfalls fluktuierenden Elektronendichte. Dieser Tatsache tragen die sogenannten Lokalfeldkorrekturen für  $\vec{G}, \vec{G}' \neq 0$  zur mikroskopischen dielektrischen Matrix in Gl. (2.21) Rechnung. In der die optischen Eigenschaften bestimmenden makroskopischen DF  $\tilde{\varepsilon}(\vec{q}, \omega)$ , die keine derartigen räumlichen Fluktuationen aufweist, sind die Lokalfeldeffekte nicht mehr explizit, sondern nur noch in einer gemittelten Art und Weise enthalten. Aus der mikroskopischen DF können wir die makroskopische DF gemäß Adler und Wiser [A62, W63] bei Durchführung des optischen Limes  $\vec{q} \rightarrow 0$  aus Gl. (2.21) durch Inversion gewinnen:

$$\tilde{\varepsilon}(\vec{0}, \omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega)} \bigg|_{\vec{G}=\vec{G}'=0}. \quad (2.22)$$

Dabei ist die dielektrische Matrix  $\varepsilon_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}$  zuerst zu invertieren, erst danach dürfen die reziproken Gittervektoren  $\vec{G} = \vec{G}' = 0$  gesetzt werden. Bei Vernachlässigung der lokalen Felder (LF) entspricht  $\tilde{\varepsilon}(\vec{0}, \omega)$  dem sogenannten Kopfelement  $\varepsilon_{00}(\vec{0}, \omega)$  der mikroskopischen dielektrischen Matrix aus Gl. (2.21). Bei der Realisierung des Grenzüberganges  $\vec{q} \rightarrow 0$  muß ausdrücklich berücksichtigt werden, daß das Ergebnis i.allg. von der Richtung des Wellenvektors  $\vec{q}$  abhängt (vgl. Abschnitt 3.2.1).

Zur Untersuchung des Einflusses von Lokalfeldkorrekturen wurden viele Arbeiten durchgeführt (vgl. [W63, VM72, LC75, HL87, GB97]), die zum Teil gegensätzliche Ergebnisse liefern, jedoch darin übereinstimmen, daß der Einfluß der LF auf die dielektrische Funktion in den meisten Fällen als Korrektur behandelt werden kann. Genauer gesagt, verringern Lokalfeldkorrekturen die elektronische dielektrische Konstante (DK) generell um



10...15%, während ihr Einfluß auf den Imaginärteil der DF von der Frequenz abhängig ist. Wesentliche Bedeutung erlangen die Lokalfeldkorrekturen jedoch nur im quantitativen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen, insbesondere für die Energieverlustfunktion. Da wir vornehmlich am gesamten spektralen Verlauf der DF interessiert sind, welcher auch ohne LF vernünftig beschrieben wird, werden wir in unserer Arbeit deren Einfluß vernachlässigen, d.h. wir setzen explizit  $\vec{G} = \vec{G}' = 0$  in der mikroskopischen DF in Gl. (2.21).

### 2.3.3 Austausch und Korrelation

Wie wir bereits in Abschnitt 2.2.3 besprochen haben, geht die Beschreibung von Festkörpern mittels DFT-LDA eigentlich über die Näherung unabhängiger Teilchen hinaus, da die Kohn-Sham-Gleichungen explizit Austausch und Korrelation beinhalten (und damit auch die KS-Eigenwerte und -Wellenfunktionen und die aus ihnen gewonnenen Greenschen Funktionen). Daher ist es möglich und eigentlich vom Standpunkt der Konsistenz her erforderlich, auch die Polarisationsfunktion in der dielektrische Funktion über die RPA hinausgehend zu behandeln. Wir können  $P$  unter Benutzung der Polarisationsfunktion unabhängiger Teilchen  $P_0$  vermöge des Zusammenhanges

$$P(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \sum_{\vec{G}''} \Gamma_{\vec{G}\vec{G}''}(\vec{q}, \omega) P_0(\vec{q} + \vec{G}'', \vec{q} + \vec{G}', \omega) \quad (2.23)$$

schreiben, wobei  $\Gamma$  der Vertexfunktion (2.4) entspricht. Die Inverse  $\Gamma^{-1}$  ist hauptsächlich durch einen Kern  $K_{XC}$  bestimmt (vgl. [HL87, GB97]), der in der DFT-LDA frequenzunabhängig und lokal bzgl. des Ortes ist und durch die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{XC}$  gegeben wird:

$$K_{XC}(\vec{G} - \vec{G}') = \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta n \delta n'} = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n'}. \quad (2.24)$$

Somit ist die mikroskopische DF eigentlich durch die Relation

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}, \omega) &= \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \sum_{\vec{G}''} \times \\ &\times \left[ \delta_{\vec{G}\vec{G}''} - \sum_{\vec{G}'''} P_0(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}''', \omega) K_{XC}(\vec{G}''' - \vec{G}'') \right]^{-1} P_0(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) \end{aligned} \quad (2.25)$$

gegeben. Die Verwendung der LDA zur Beschreibung von  $K_{XC}$  führt jedoch zu inkorrekten Resultaten [HL87], insbesondere für die wichtigsten, die diagonalen Komponenten  $\vec{G} = \vec{G}'$ . Andererseits verschwindet das Produkt  $\sum_{\vec{G}'''} P_0(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}''', \omega) K_{XC}(\vec{G}''' - \vec{G}'')$  im optischen Limes  $\vec{q} \rightarrow 0$  und für  $\vec{G} = \vec{G}' = 0$  [H78, GB97], d.h. Austausch und Korrelation liefern nur explizite Beiträge zur DF, sofern auch Lokalfeldkorrekturen berücksichtigt werden. Da wir letztere vernachlässigen, werden wir auch den Einfluß von Austausch und Korrelation gemäß Gl. (2.25) nicht berücksichtigen, sondern uns auf die Ehrenreich-Cohen-Formel und die Näherung unabhängiger Teilchen für die Polarisationsfunktion beschränken.

Im übrigen bietet eine korrekte Berechnung des Austausch-Korrelations-Kerns  $K_{XC}$  natürlich die Möglichkeit, die volle Austausch-Korrelations-Wechselwirkung der Kristallelektronen in die optischen Eigenschaften einzubeziehen, was eine Alternative zur Berücksichtigung der vollen Vertex-Korrekturen in der Bethe-Salpeter-Gleichung (2.10) der Polarisationsfunktion darstellt. Derartige Ansätze einer verbesserten Beschreibung des Kerns  $K_{XC}$  wurden bereits in einigen Arbeiten im Rahmen der Zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) vorgestellt [PG96, DB97].

### 2.3.4 Matrixelemente und Summenregeln

Die Verwendung der optischen Übergangsmatrixelemente in der Form

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \langle c\vec{k} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | v\vec{k}' \rangle = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} i\vec{q} \langle c\vec{k} | \vec{r} | v\vec{k}' \rangle \quad (2.26)$$

in der Ehrenreich-Cohen-Formel ist für ausgebreitete Zustände wie Blochfunktionen ungünstig, da in diesem Fall die numerische Behandlung des Ortsoperators  $\vec{r}$  aufgrund dessen Unbeschränktheit problematisch ist. Wir benötigen also einen optischen Übergangsoperator, der auch für ausgebreitete Zustände handhabbar definiert ist. Zu diesem Zweck benutzen wir die Relationen

$$\langle c\vec{k} | [e^{i\vec{q}\vec{r}}, H]_- | v\vec{k}' \rangle = [\epsilon_v(\vec{k}') - \epsilon_c(\vec{k})] \langle c\vec{k} | e^{i\vec{q}\vec{r}} | v\vec{k}' \rangle \quad (2.27)$$

und

$$v_\alpha = \lim_{q_\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\hbar q_\alpha} [e^{iq_\alpha r_\alpha}, H]_-,$$

mit  $H$  als dem die Kohn-Sham-Gleichungen erfüllenden Einteilchen-Hamiltonian und dem Geschwindigkeitsoperator  $\vec{v}$ , der die Rolle des optischen Übergangsoperators übernimmt. Das enthebt uns der Notwendigkeit, den Grenzübergang  $\vec{q} \rightarrow 0$  explizit durchzuführen; stattdessen wird er nun durch die daraus resultierende Forderung  $\vec{k} = \vec{k}'$  realisiert. Damit erhalten wir anstelle der Ehrenreich-Cohen-Formel

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} - \frac{16\pi e^2 \hbar^2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{cv} \frac{1}{[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k})]^2} \frac{\langle c\vec{k} | v_\alpha | v\vec{k} \rangle \langle v\vec{k} | v_\beta | c\vec{k} \rangle}{[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k})]^2 - \hbar^2(\omega + i\eta)^2}, \quad (2.28)$$

einen dielektrischen Tensor, wie er auch im Rahmen der transversalen Eichung abgeleitet werden kann. Wie schon erwähnt, wird dieser Tensor im kubischen Fall aus Symmetriegründen diagonal und enthält nur eine unabhängige Komponente (siehe z.B. Ref. [K96]). In diesem Fall folgt aus Gl. (2.28) im optischen Limes  $\vec{q} \rightarrow 0$  wegen (vgl. Abschnitt 2.3.1)  $\varepsilon_l(\vec{q}, \omega) = \sum_{\alpha\beta=x,y,z} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$  und  $\varepsilon_t(\vec{q}, \omega) = \sum_{\alpha\beta=x,y,z} e_{\perp\alpha} \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) e_{\perp\beta}$  unmittelbar die Identität von longitudinaler und transversaler DF und entsprechend die Gleichheit der beiden Darstellungen, womit dieses zumindest im kubischen Fall explizit nachgewiesen ist.

Im allgemeinen enthält der Kohn-Sham-Hamiltonian auch nichtlokale Anteile, z.B. das Austausch-Korrelations-Potential und die Potentiale  $V_{ion}$  der Atomrümpfe. Im Rahmen der DFT-LDA sind letztere durch die Verwendung nichtlokaler Pseudopotentiale gegeben (siehe z.B. Ref. [K96]). Berücksichtigen wir die nichtlokalen Anteile des Einteilchen-Hamiltonians explizit durch die Schreibweise  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V_l + V_{nl}$ , wobei  $V_l$  alle räumlich

lokalen und  $V_{nl}$  alle räumlich nichtlokalen Anteile des effektiven Gesamtpotentials beschreiben, ergibt sich für den Geschwindigkeitsoperator die Darstellung [HL87, BR86]

$$v_\alpha = \frac{p_\alpha}{m} + \frac{i}{\hbar} [V_{nl}, r_\alpha]_- \quad (2.29)$$

mit dem Impulsoperator  $\vec{p}$ . Aus Gl. (2.29) geht offensichtlich hervor, daß die übliche Ersetzung  $v_\alpha = \frac{p_\alpha}{m}$  nur im speziellen Fall verschwindender nichtlokaler Potentiale Gültigkeit hat und i.allg. eine Verletzung der Eichinvarianz bzgl. Gl. (2.28) nach sich zieht.

Als von großem Vorteil für die praktisch durchzuführenden Rechnungen erweist sich, daß die DF einer Kramers-Kronig-Relation

$$\text{Re } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2.30)$$

genügt. Dementsprechend läßt sich der Imaginärteil aus Gl. (2.28) gemäß

$$\text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{\Omega} \sum_{cv} \sum_{\vec{k}} \frac{\langle c\vec{k} | v_\alpha | v\vec{k} \rangle \langle v\vec{k} | v_\beta | c\vec{k} \rangle}{[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k})]^2} \delta[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \quad (2.31)$$

gewinnen, wobei wir uns aus physikalischen Gründen auf positive Frequenzen beschränkt haben. Der Realteil der DF ergibt sich aus Gl. (2.28) gemäß

$$\text{Re } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{16\pi e^2 \hbar^2}{\Omega} \sum_{cv} \sum_{\vec{k}} \frac{\langle c\vec{k} | v_\alpha | v\vec{k} \rangle \langle v\vec{k} | v_\beta | c\vec{k} \rangle}{[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k})] [\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k})^2 - (\hbar\omega)^2]}. \quad (2.32)$$

Aus der Kramers-Kronig-Relation (2.30) ergibt sich ungezwungen die Abschirmungssummenregel

$$\varepsilon_\infty^{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta}(0) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega), \quad (2.33)$$

welche die elektronischen dielektrischen Konstanten liefert. Im Zusammenhang damit soll auch die Oszillatorstärken- oder Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel

$$\int_0^\infty \omega \text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \delta_{\alpha\beta} \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 \bar{n}}{m_e} \quad (2.34)$$

erwähnt werden, die allerdings nur unter der Voraussetzung gilt, daß der Einteilchen-Hamiltonian ausschließlich lokale Beiträge enthält. Dabei bezeichnet  $\omega_p$  die Plasmafrequenz und  $\bar{n} = \frac{2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v$  die gemittelte Elektronendichte.

### 2.3.5 Quasiteilchenkorrekturen

In unseren bisherigen Betrachtungen sind wir von der Näherung unabhängiger Teilchen ausgegangen, wobei wir die in die dielektrische Funktion eingehenden Einteilchen-Wellenfunktionen und -Energien mittels der DFT-LDA gewonnen haben. Wie wir in Abschnitt 2.2.3 gesehen haben, können die Kohn-Sham-Eigenwerte bedingt als den Anregungsenergien der unabhängigen Teilchen entsprechend angesehen werden. Wir erwarten jedoch eine deutliche Verschiebung des Spektrums der DF zu geringeren Energien hin, und

zwar aufgrund des bereits erwähnten Gap-Problems. Diesem Problem können wir formal abhelfen, indem wir Quasiteilchenkorrekturen (QTK) im Rahmen der GWA berücksichtigen. In der verwendeten Bloch-Darstellung hängen diese sowohl vom Bandindex  $n$  als auch vom Wellenvektor  $\vec{k}$  ab:

$$\epsilon_n^{GW}(\vec{k}) = \epsilon_n^{KS}(\vec{k}) + \delta_n(\vec{k}). \quad (2.35)$$

Dieses Vorgehen baut wesentlich auf der näherungsweisen Übereinstimmung von KS-Wellenfunktionen und GW-Wellenfunktionen (vgl. Abschnitt 2.2.3) auf, wodurch einerseits die Übereinstimmung der optischen Matrixelemente in DFT-LDA und GWA gewährleistet und andererseits die Störungstheorie anwendbar wird.

Es ist nun zunächst nicht ganz eindeutig, welche der Einteilchenenergien in Gl. (2.31) durch die QTK zu verschieben sind. Korrigieren wir in einem ersten Ansatz alle  $\epsilon_n^{KS}$ , so finden wir die spektrale Lage der resultierenden DF zu höheren Energien verschoben (entsprechend der Energiekorrektur in der  $\delta$ -Funktion). Zusätzlich tritt ein Renormierungsfaktor  $[\epsilon_c^{KS}(\vec{k}) - \epsilon_v^{KS}(\vec{k})]^2 / [\epsilon_c^{GW}(\vec{k}) - \epsilon_v^{GW}(\vec{k})]^2$  auf, der die Oszillatorstärken entsprechend der Vergrößerung des gemittelten Gaps verkleinert (vgl. [SG93]). Diese starke Reduktion der Intensität weist auf den unphysikalischen Ursprung des Renormisierungsfaktors hin [AG96]. Die Energiedifferenzen im Nenner von Gl. (2.31) resultieren nicht aus den in die DF eingehenden und zu korrigierenden Greenschen Funktionen, sondern aus der Anwendung der Relation (2.27) zur Umformung der Matrixelemente in Gl. (2.21). Dort haben wir aber den Kohn-Sham-Hamiltonian und die entsprechenden KS-Eigenwerte und KS-Wellenfunktionen benutzt. Daher darf dieser Energienenner nicht korrigiert werden, so daß tatsächlich nur die in der  $\delta$ -Funktion enthaltenen KS-Eigenwerte durch die der GWA zu ersetzen sind. Analoge Ergebnisse bringt aber auch ein anderes Vorgehen, nämlich die Renormierung der Übergangsmatrixelemente  $v_{nn'}^\alpha(\vec{k})$  in Gl. (2.31) mit dem Inversen des obigen Renormierungsfaktors und die anschließende Korrektur aller in Gl. (2.31) eingehenden KS-Energien. In beiden Fällen erhalten wir aus Gl. (2.31)

$$\text{Im}\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{\Omega} \sum_{cv} \sum_{\vec{k}} \frac{\langle c\vec{k} | v_\alpha | v\vec{k} \rangle \langle v\vec{k} | v_\beta | c\vec{k} \rangle}{[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k})]^2} \delta[\epsilon_c(\vec{k}) + \delta_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k}) - \delta_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \quad (2.36)$$

in korrekter Berücksichtigung der Quasiteilchenkorrekturen. Das bedeutet offensichtlich, daß die Ausdrücke  $\frac{v_{nn'}^\alpha(\vec{k})}{\epsilon_c^{KS}(\vec{k}) - \epsilon_v^{KS}(\vec{k})}$  von den QTK unbeeinflusst bleiben.

Eine ergänzende Bemerkung zur Behandlung der Quasiteilchenkorrekturen in GWA ist hier noch erforderlich. Die Selbstenergie, die in den Störoperator in Gl. (2.17) eingeht, ist nichtlokal und insbesondere nicht hermitesch. Darüber hinaus ist sie energieabhängig (infolge der Zeitabhängigkeit der Abschirmung), was zu einer Renormalisierung der spektralen Stärke des QT-Peaks und zu Satellitenstrukturen in der Spektralfunktion der Greenschen Einteilchen-Funktion führt. Die Eigenwerte des die Selbstenergie enthaltenden Störoperators sind komplex, ihre Realteile entsprechen den Quasiteilchenkorrekturen, während die Imaginärteile den Effekt der Verbreiterung des QT-Peaks in der Spektralfunktion mit Abnahme der spektralen Stärke und gleichzeitigem Auftauchen der Satelliten verursachen. (Dieser Effekt wird als Dynamik der Quasiteilchenkorrekturen bezeich-

net.) Die korrigierte Greensche Funktion unterscheidet sich also von derjenigen in der Näherung unabhängiger Teilchen einerseits durch die verschobene energetische Lage ihres (Haupt-)Pols, andererseits durch die Verringerung des spektralen Gewichtes dieses Pols und zusätzliche, kleinere Pole. Korrekterweise müßten wir alle Pole unter Berücksichtigung ihrer Gewichte in die Berechnung der DF einbeziehen. Aufgrund des großen energetischen Abstandes vom Hauptpeak liefern die Satelliten aber keine nennenswerten Beiträge zur DF, so daß wir sie vernachlässigen können. Andererseits konnten Bechstedt et al. [BT97] zeigen, daß die Einbeziehung von einfachen Vertex-Korrekturen<sup>3</sup> die Verringerung des spektralen Gewichtes des Hauptpeaks wieder nahezu aufhebt. Aus diesen Gründen werden wir von der Dynamik der Quasiteilchenkorrekturen absehen und letztere nur in statischer Weise, wie oben besprochen, berücksichtigen.

### 2.3.6 Abgeleitete Größen und Bezug zum Experiment

In diesem Abschnitt wollen wir einige physikalische Größen, die z.T. Experimenten zugänglich sind und/oder die wir später ebenfalls berechnen und diskutieren werden, einführen bzw. deren Zusammenhang mit der dielektrischen Funktion (am Beispiel kubischer Materialien) angeben.

Während die elektronische (Einteilchen-) Zustandsdichte  $d(\omega) = \sum_{\vec{k}} \sum_n \delta[\epsilon_n(\vec{k}) - \hbar\omega]$  die energetische Verteilung der einzelnen Elektronen beschreibt, wird durch die kombinierte Zustandsdichte  $D(\omega) = \sum_{\vec{k}} \sum_{cv} \delta[\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k}) - \hbar\omega]$  diejenige der potentiell möglichen Übergänge eines Elektrons zwischen einem besetzten ( $v$ ) und einem unbesetzten ( $c$ ) Zustand beschrieben. Wie bereits erwähnt, können die besetzten Zustände mittels energie- und winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie, die unbesetzten mittels Inverser Photoemission experimentell bestimmt werden.

Die experimentelle Messung der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  selbst ist z.B. mittels spektroskopischer Ellipsometrie (SE) [AS75] möglich. Außerdem sind die Reflektivität  $R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2$  sowie der Brechungsindex  $n^2(\omega) = \frac{1}{2}[\text{Re } \epsilon(\omega) + \sqrt{\text{Re } \epsilon^2(\omega) + \text{Im } \epsilon^2(\omega)}]$  (nach Ref. [J75], für senkrechte Inzidenz) von der DF abgeleitete Größen, die direkten Messungen [J52] zugänglich sind.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein schnelles Elektron (oder leichtes Atom), welches durch eine dünne Materialschicht geschossen bzw. an einer dickeren reflektiert wird (EELS, *electron energy loss spectroscopy*), die Energie  $\hbar\omega$  verliert, ist proportional zur Inversen des Imaginärteils der DF des Materials. Diese sogenannte Energieverlustfunktion berechnet sich (ebenfalls für senkrechte Inzidenz) in Transmission anhand  $E_{loss}^b(\omega) = \text{Im} \left[ \frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right]$  bzw. in Reflexion anhand  $E_{loss}^s(\omega) = \text{Im} \left[ \frac{-2}{\epsilon(\omega) + 1} \right]$ .

---

<sup>3</sup>„Einfache“ Vertex-Korrekturen meint hier die einfachste Näherung der Polarisationsfunktion über die RPA hinaus. Dazu wird die Bethe-Salpeter-Gleichung (2.9) mit dem Ansatz  $P = P_0$  im Integralkern gelöst.

## 2.4 Nichtlineare optische Eigenschaften: Erzeugung der zweiten Harmonischen

### 2.4.1 Response-Funktion

Betrachten wir einen Festkörper unter dem Einfluß eines äußeren Lichtfeldes, so ist die im Material entstehende makroskopische Polarisierung  $\vec{P}(\tilde{\omega})$  als Folge des totalen inneren makroskopischen Feldes  $\vec{E}(\tilde{\omega})$  der Frequenz  $\tilde{\omega}$  i.allg. durch einen komplizierten nichtlinearen Zusammenhang mit  $\vec{E}(\tilde{\omega})$  gegeben [S84']:

$$\begin{aligned}\vec{P}(\tilde{\omega}) &= \hat{\chi}^{(1)}(\tilde{\omega})\vec{E}(\tilde{\omega}) \\ &+ \hat{\chi}^{(2)}(-\tilde{\omega}; \omega_1, \omega_2)\vec{E}(\omega_1)\vec{E}(\omega_2) \\ &+ \hat{\chi}^{(3)}(-\tilde{\omega}; \omega_1, \omega_2, \omega_3)\vec{E}(\omega_1)\vec{E}(\omega_2)\vec{E}(\omega_3) \\ &+ \dots \\ &= \vec{P}^{(1)}(\tilde{\omega}) + \vec{P}^{(2)}(\tilde{\omega}) + \vec{P}^{(3)}(\tilde{\omega}) + \dots\end{aligned}\quad (2.37)$$

Die Größen  $\hat{\chi}^{(i)}$  heißen Suszeptibilitäten der  $i$ -ten Ordnung. Im einfachsten (linearen) Fall ist die lineare Suszeptibilität mit der aus den vorangegangenen Abschnitten bekannten dielektrischen Funktion durch  $\hat{\epsilon}(\tilde{\omega}) = \hat{1} + 4\pi\hat{\chi}^{(1)}(\tilde{\omega})$  verknüpft.

Die zu den in Gl. (2.37) definierten makroskopischen Suszeptibilitäten korrespondierenden mikroskopischen variieren mit der mikroskopischen Struktur des Festkörpers, wie im linearen Fall für die DF bereits diskutiert wurde. Korrekterweise müßten wir daher die Suszeptibilitäten (als auch  $\vec{P}$  und  $\vec{E}$ ) als wellenvektorabhängig formulieren. Wir beschränken uns jedoch von vornherein auf den optischen Grenzfall  $\vec{q} \rightarrow 0$ . Aufgrund der im Vergleich zum linearen Fall erheblich gestiegenen Komplexität des Problems werden wir außerdem auch den Einfluß lokaler Felder, also die höheren Fourier-Komponenten vernachlässigen ( $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ ), zumal bisher auf diesem Gebiet auch ohne derartige Korrekturen noch keine zufriedenstellende Übereinstimmung der theoretischen Arbeiten erreicht ist. (Aus physikalischer Sicht können natürlich dieselben Begründungen herangezogen werden wie im linearen Fall, nämlich daß sich der Einfluß der lokalen Felder wahrscheinlich nur als quantitative, nicht aber als qualitative Korrektur auswirkt.)

Beschränken wir uns in Gl. (2.37) auf den nichtlinearen Term zweiter Ordnung und setzen  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ , erhalten wir den speziellen Fall der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG, *second harmonic generation*), in dem die induzierte Polarisierung mit der Frequenz  $2\omega$  schwingt:

$$\vec{P}(2\omega) = \hat{\chi}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)\vec{E}(\omega)\vec{E}(\omega),$$

bzw. in Komponentenschreibweise

$$P_\alpha(2\omega) = \sum_{\beta\gamma} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)E_\beta(\omega)E_\gamma(\omega).$$

Die SHG-Suszeptibilität, die durch den Tensor dritter Stufe  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  beschrieben wird, soll im Mittelpunkt unserer Betrachtungen der nichtlinearen optischen Eigenschaften stehen. Da in der Literatur mehrere unterschiedliche Ableitungen und Formulierungen

dieser Größe existieren, die z.T. nur mit erheblichem Aufwand ineinander überführt werden können, wollen wir im folgenden Abschnitt einen kurzen Abriß der Ableitung des von uns verwendeten mikroskopischen Ausdruckes für  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  geben.

### 2.4.2 Nichtlineare Suszeptibilität im Bild unabhängiger Teilchen

Wir betrachten den Festkörper unter dem Einfluß eines externen elektromagnetischen Feldes  $\vec{E}^{ext}$ . Zur Berechnung der nichtlinearen Response-Funktion gehen wir hier von der transversalen Eichung aus, da diese besser an die äußere Störung (Licht) angepaßt ist. Außerdem wissen wir bereits aus dem linearen Fall, daß die (aus der longitudinalen Eichung resultierende) Verwendung des Operators  $e^{i\vec{q}\vec{r}}$  bzw. für  $\vec{q} \rightarrow 0$  des Ortsoperators in den optischen Übergangsmatrixelementen eines Festkörpers, also im Falle ausgebreiteter elektronischer Zustände, problematisch ist, während der Geschwindigkeitsoperator in den Matrixelementen gut zu handhaben ist.

Die Wechselwirkung zwischen dem System und der Lichtquelle wird in Vektorpotential-eichung im Wechselwirkungsbild durch den Hamiltonian [F88]

$$H_W = \int d^3\vec{r} \int_{-\infty}^t dt' \vec{j}(\vec{r}, t) \vec{E}^{ext}(\vec{r}, t')$$

beschrieben, wobei  $\vec{j}$  den Operator der kinetischen Stromdichte bezeichnet. Dabei haben wir den im zugehörigen Vektorpotential  $\vec{A}^{ext}$  quadratischen Term zu  $H_W$  bereits weggelassen, da dieser zur SHG aus Symmetriegründen nicht beiträgt. In zweiter Ordnung der Diracschen Störungstheorie ist der zeitabhängige Mittelwert des Stromdichteoperators durch

$$\vec{j}^{(2)}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \left\langle \left[ H_W(t''), [H_W(t'), \vec{j}(\vec{r}, t)]_- \right]_- \right\rangle \quad (2.38)$$

gegeben, wobei  $\langle \dots \rangle$  die statistische Mittelung über das großkanonische Ensemble der Kristallelektronen bezeichnet. Bei expliziter Berücksichtigung der Struktur des Wechselwirkungs-Hamiltonians läßt sich  $\vec{j}^{(2)}(\vec{r}, t)$  komponentenweise entsprechend

$$\begin{aligned} j_{\alpha}^{(2)}(\vec{r}, t) = & -\frac{1}{\hbar^2} \int d^3\vec{r}' \int d^3\vec{r}'' \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int_{-\infty}^{t''} d\tau \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' \sum_{\beta, \gamma=x,y,z} \times \\ & \times \left\langle [j_{\gamma}(\vec{r}'', t''), [j_{\beta}(\vec{r}', t'), j_{\alpha}(\vec{r}, t)]_-]_- \right\rangle E_{\beta}^{ext}(\vec{r}', \tau) E_{\gamma}^{ext}(\vec{r}'', \tau'). \end{aligned} \quad (2.39)$$

darstellen. Wie bereits erwähnt nehmen wir den optischen Grenzfall an, damit verschwindet die Ortsabhängigkeit des externen Feldes. Unter Benutzung des räumlichen Mittelwertes  $j_{\alpha}^{(2)}(t) = \frac{1}{\Omega} \int d^3\vec{r} j_{\alpha}^{(2)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\Omega} J_{\alpha}^{(2)}(t)$  und der Fouriertransformation der elektrischen Felder können wir den Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$  durch

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = & \frac{1}{\Omega \hbar^2 (\omega_1 + i\eta)(\omega_2 + i\eta)} \int_{-\infty}^0 dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' e^{-i(\omega_1 + i\eta)t'} e^{-i(\omega_2 + i\eta)t''} \times \\ & \times \left\langle [J_{\gamma}(t''), [J_{\beta}(t'), J_{\alpha}(0)]_-]_- \right\rangle \end{aligned} \quad (2.40)$$

eingeführen, wodurch die Relation (2.39) erheblich an Übersichtlichkeit gewinnt:

$$j_{\alpha}^{(2)}(t) = \sum_{\beta, \gamma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_{\beta}^{ext}(\omega_1) E_{\gamma}^{ext}(\omega_2) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}. \quad (2.41)$$

Aus Symmetriegründen muß für die Leitfähigkeit  $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \sigma_{\alpha\gamma\beta}^{(2)}(\omega_2, \omega_1)$  gelten.

Machen wir explizit Gebrauch von der Blochschen Darstellung der Einteilchenenergien  $\epsilon_n(\vec{k})$  und -zustände  $|n\vec{k}\rangle$ , so hat der Stromoperator die Gestalt

$$J_{\alpha}(t) = e \sum_{n, n'} \sum_{\vec{k}} v_{nn'}^{\alpha}(\vec{k}) e^{i\omega_{nn'}(\vec{k})t} a_{n\vec{k}}^{+} a_{n'\vec{k}}, \quad (2.42)$$

wobei wir die Abkürzungen  $v_{nn'}^{\alpha}(\vec{k}) = \langle n\vec{k} | v^{\alpha} | n'\vec{k} \rangle$  und  $\hbar\omega_{nn'}(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k}) - \epsilon_{n'}(\vec{k})$  sowie die Erzeuger  $a_{n\vec{k}}^{+}$  und Vernichter  $a_{n\vec{k}}$  eines Elektrons im Zustand  $|n\vec{k}\rangle$  verwendet haben. Gehen wir mit dem Stromoperator  $J_{\alpha}(t)$  in den Leitfähigkeitstensor in Gl. (2.40) ein, entsteht aus den Erzeugern und Vernichtern ein Drei-Teilchen-Korrelator, welcher Mehrteilchen-Effekte noch explizit enthält. An dieser Stelle machen wir Gebrauch von der Näherung unabhängiger Teilchen, indem wir den Korrelator entkoppeln und ein Produkt aus drei Einteilchen-Funktionen erhalten. Damit haben wir die Mehrteilchen-Effekte und insbesondere die Exzitonen explizit vernachlässigt und einen Ausdruck für den Leitfähigkeitstensor im Einteilchenbild erhalten.

Da wir das Kristallelektronensystem mittels eines den Kohn-Sham-Gleichungen und den Kommutatorrelationen (2.27) genügenden Hamiltonians unabhängiger Teilchen beschreiben, können wir hier wieder Relation (2.29) benutzen. Der Einfachheit halber vernachlässigen wir die nichtlokalen Beiträge des Einteilchen-Hamiltonians, was z.T. durch die noch zu diskutierenden diesbezüglichen Ergebnisse aus dem linearen Fall gerechtfertigt werden kann. Gehen wir mit Ausdruck (2.42) in Gl. (2.40) ein, erhalten wir unter Voraussetzung besetzter Valenz- und leerer Leitungsbänder sowie mit einem Spin-Faktor 2 für die Leitfähigkeit die Darstellung

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = & \frac{1}{\Omega \hbar^2 (\omega_1 + i\eta)(\omega_2 + i\eta)} \left( \frac{e}{m_e} \right)^3 \sum_{\vec{k}} \sum_{cv} \sum_{n=c', v'} \times \\ & \times \left\{ - \frac{p_{cv}^{\gamma}(\vec{k}) p_{vn}^{\beta}(\vec{k}) p_{nc}^{\alpha}(\vec{k})}{[\omega_{cn}(\vec{k}) - \omega_1 - \omega_2 - 2i\eta][\omega_{cv}(\vec{k}) - \omega_2 - i\eta]} \right. \\ & + \frac{p_{vc}^{\gamma}(\vec{k}) p_{cn}^{\beta}(\vec{k}) p_{nv}^{\alpha}(\vec{k})}{[\omega_{vn}(\vec{k}) - \omega_1 - \omega_2 - 2i\eta][\omega_{vc}(\vec{k}) - \omega_2 - i\eta]} \\ & + \frac{p_{cv}^{\gamma}(\vec{k}) p_{nc}^{\beta}(\vec{k}) p_{vn}^{\alpha}(\vec{k})}{[\omega_{nv}(\vec{k}) - \omega_1 - \omega_2 - 2i\eta][\omega_{cv}(\vec{k}) - \omega_2 - i\eta]} \\ & - \frac{p_{vc}^{\gamma}(\vec{k}) p_{nv}^{\beta}(\vec{k}) p_{cn}^{\alpha}(\vec{k})}{[\omega_{nc}(\vec{k}) - \omega_1 - \omega_2 - 2i\eta][\omega_{vc}(\vec{k}) - \omega_2 - i\eta]} \\ & \left. + \quad (\beta, \omega_1) \longleftrightarrow (\gamma, \omega_2) \right\}. \quad (2.43) \end{aligned}$$

In der Vektorpotentialgleichung sind die induzierte Stromdichte und die Polarisation wegen der Abwesenheit externer Ladungen durch  $\frac{\partial}{\partial t} \vec{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \vec{j}^{(2)}(t)$  miteinander verknüpft. Aus



der expliziten Darstellung der Polarisation (vgl. Ref. [BC90])

$$P_\alpha(t) = \sum_{\beta\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) E_\beta^{ext}(\omega_1) E_\gamma^{ext}(\omega_2) e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}$$

können wir damit den allgemeinen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitstensor und nichtlinearer Suszeptibilität zweiter Ordnung ablesen:

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-\tilde{\omega}; \omega_1, \omega_2) = \frac{i}{\omega_1 + \omega_2 + 2i\eta} \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_1, \omega_2). \quad (2.44)$$

Daraus ergibt sich für den speziellen Fall der SHG mit  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  der Zusammenhang

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{i}{2(\omega + i\eta)} \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega, \omega). \quad (2.45)$$

Fügen wir die Leitfähigkeit gemäß Gl. (2.43) in die obige Beziehung ein, gelangen wir unter Verwendung der Abkürzung  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  zu der folgenden Darstellung der mikroskopischen SHG-Suszeptibilität mittels Einteilchengrößen:

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = & \frac{i}{2\Omega} \left( \frac{e}{m_e(\omega + i\eta)} \right)^3 \sum_{\vec{k}} \sum_{cv} \sum_{n=c', v'} \times \\ & \times \left\{ - \frac{p_{nc}^\alpha(\vec{k}) [p_{vn}^\beta(\vec{k}) p_{cv}^\gamma(\vec{k}) + p_{vn}^\gamma(\vec{k}) p_{cv}^\beta(\vec{k})]}{[\epsilon_{cn}(\vec{k}) - 2\hbar\omega - 2i\eta][\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta]} \right. \\ & + \frac{p_{nv}^\alpha(\vec{k}) [p_{cn}^\beta(\vec{k}) p_{vc}^\gamma(\vec{k}) + p_{cn}^\gamma(\vec{k}) p_{vc}^\beta(\vec{k})]}{[\epsilon_{vn}(\vec{k}) - 2\hbar\omega - 2i\eta][\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta]} \\ & + \frac{p_{vn}^\alpha(\vec{k}) [p_{nc}^\beta(\vec{k}) p_{cv}^\gamma(\vec{k}) + p_{nc}^\gamma(\vec{k}) p_{cv}^\beta(\vec{k})]}{[\epsilon_{nv}(\vec{k}) - 2\hbar\omega - 2i\eta][\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta]} \\ & \left. - \frac{p_{cn}^\alpha(\vec{k}) [p_{nv}^\beta(\vec{k}) p_{vc}^\gamma(\vec{k}) + p_{nv}^\gamma(\vec{k}) p_{vc}^\beta(\vec{k})]}{[\epsilon_{nc}(\vec{k}) - 2\hbar\omega - 2i\eta][\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta]} \right\}, \quad (2.46) \end{aligned}$$

wobei wir die Bezeichnung  $\epsilon_{nn'}(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k}) - \epsilon_{n'}(\vec{k})$  verwendet haben.

An obiger Gleichung ist deutlich ersichtlich, daß wir einen Prozeß zweiter Ordnung, also einen Drei-Band-Prozeß beschreiben; es sind drei Bänder beteiligt:  $c, v$  und ein noch weiter zu spezifizierendes Band  $n$ , welches die virtuellen Zwischenzustände des SHG-Prozesses enthält. Im Falle von  $n = v'$  bzw.  $n = c'$  heißen die entsprechenden Beiträge "virtueller Loch-Beitrag" bzw. "virtueller Elektron-Beitrag" [A72]. Darüber hinaus geht aus der einzig möglichen Bandkombination  $cvn$  nochmals hervor, daß Intrabandprozesse  $vv'v''$  und  $cc'c''$  in unserer Darstellung nicht berücksichtigt werden.

### 2.4.3 Die verschiedenen Band-Beiträge

Unter Ausnutzung der Zeitumkehrsymmetrie, also  $\epsilon_n(\vec{k}) = \epsilon_n(-\vec{k})$  und  $p_{nn'}^\alpha(\vec{k}) = -p_{n'n}^\alpha(-\vec{k})$ , sowie unter Verwendung der Relation  $\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} (f(\vec{k}) + f(-\vec{k}))$  ist es uns möglich, der besseren Übersichtlichkeit halber die optischen Matricelemente in Form der Abkürzung

$$G_{klm}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) = \text{Im} \left\{ p_{kl}^\alpha(\vec{k}) [p_{lm}^\beta(\vec{k}) p_{mk}^\gamma(\vec{k}) + p_{lm}^\gamma(\vec{k}) p_{mk}^\beta(\vec{k})] \right\} \quad (2.47)$$

zu schreiben, welche wir ebenfalls synonym mit "Matrixelemente" bezeichnen wollen. Da bis auf die komplexen Matrixelemente alle übrigen in die SHG-Suszeptibilität eingehenden Größen reell sind, deutet Gl. (2.47) darauf hin, daß  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega)$  ebenfalls explizit in Form von Imaginär- und Realteil geschrieben werden kann. In der Tat erfüllt  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega)$  eine Kramers-Kronig-Relation

$$\text{Re } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega'), \quad (2.48)$$

wie in Anhang A gezeigt ist. Mittels Gl. (2.47) können wir den Imaginärteil der Suszeptibilität aus Gl. (2.46) in der folgenden Form darstellen:

$$\begin{aligned} \text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = & \frac{\pi}{2\Omega} \left( \frac{e}{m_e \omega} \right)^3 \sum_{\vec{k}} \sum_{cv} \sum_{n=c',v'} \times \\ & \times \left\{ - \frac{G_{ncv}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{2\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \epsilon_{cn}(\vec{k})} \left[ 2\delta(\epsilon_{cn}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega) \right] \right. \\ & + \frac{G_{nvc}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{2\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \epsilon_{vn}(\vec{k})} \left[ 2\delta(\epsilon_{vn}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \hbar\omega) \right] \\ & + \frac{G_{vnc}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{2\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \epsilon_{nv}(\vec{k})} \left[ 2\delta(\epsilon_{nv}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega) \right] \\ & \left. - \frac{G_{cnv}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{2\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \epsilon_{nc}(\vec{k})} \left[ 2\delta(\epsilon_{nc}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \hbar\omega) \right] \right\}, \quad (2.49) \end{aligned}$$

die Ableitung hierfür ist ebenfalls in Anhang A wiedergegeben. Aufgrund der Kramers-Kronig-Transformation für die SHG-Suszeptibilität genügt es im folgenden (und in Analogie zum linearen Fall), den Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität zu betrachten. Außerdem können wir uns wegen des Zusammenhanges (2.48) auch im Imaginärteil auf positive Frequenzen  $\omega > 0$  beschränken. Dies entspricht auch der physikalischen Tatsache, daß bei realen SHG-Prozessen immer der Anfangszustand in einem Valenz- und der Endzustand in einem Leitungsband liegen, womit die Energieerhaltung, die in den  $\delta$ -Funktionen zum Ausdruck kommt, gewährleistet wird. Daraus folgt unmittelbar die einzig mögliche Wahl der Bänder  $n$  in den  $\delta$ -Funktionen und entsprechenden Matrixelementen, nämlich  $n = v', c', c', v'$  (von oben nach unten)<sup>4</sup>, unter Berücksichtigung derer wir aus Gl. (2.49) den folgenden und letztendlich zu benutzenden Ausdruck gewinnen:

$$\begin{aligned} \text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = & -\frac{\pi}{2\Omega} \left( \frac{e\hbar}{m_e} \right)^3 \sum_{\vec{k}} \sum_{cv} \frac{1}{[\epsilon_{cv}(\vec{k})]^3} \times \\ & \times \left\{ \sum_{c'} \left( \frac{16G_{vcc'}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - 2\hbar\omega)}{\epsilon_{c'v}(\vec{k}) + \epsilon_{c'c}(\vec{k})} - \frac{G_{vc'c}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega)}{\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \epsilon_{cc'}(\vec{k})} + \frac{G_{cc'v}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega)}{\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \epsilon_{c'v}(\vec{k})} \right) \right. \\ & \left. + \sum_{v'} \left( -\frac{16G_{cvv'}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - 2\hbar\omega)}{\epsilon_{cv'}(\vec{k}) + \epsilon_{vv'}(\vec{k})} + \frac{G_{cv'v}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega)}{\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \epsilon_{v'v}(\vec{k})} - \frac{G_{vv'c}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega)}{\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \epsilon_{cv'}(\vec{k})} \right) \right\}. \quad (2.50) \end{aligned}$$

Damit finden wir also zwei prinzipiell gleichwertige, Übergänge zwischen einem realen Anfangszustand  $v$  und einem realen Endzustand  $c$  unter Benutzung eines virtuellen Zwischenzustandes  $c'$  oder  $v'$  beschreibende Prozesse, denen die Band-Tripel  $cvc'$  und  $cvv'$

<sup>4</sup>Es kann auch analytisch gezeigt werden, daß die entsprechenden Beiträge für  $n = c', v', v', c'$  identisch verschwinden.

Symmetrie	Komponenten $\alpha\beta\gamma$
fcc ( $\overline{43}m$ )	$xyz = xzy = yxz = yzx = zxy = zyx$
hexagonal ( $6mm$ )	$zzz$ $zxx = zyy$ $xzx = xxz = yzy = yyz$

Tabelle 2.1: Die unabhängigen nichtverschwindenden Tensorkomponenten der SHG-Suszeptibilität für kubische und hexagonale Symmetrie, wobei die  $x, y, z$  den kubischen oder den hexagonalen kartesischen Koordinaten entsprechen. In Klammern sind die Bezeichnungen der Symmetrieklasse entsprechend der internationalen Notation angegeben.

entsprechen, die formal ähnliche Beiträge liefern, jedoch mit entgegengesetzten Vorzeichen. Im kubischen Grenzfall läßt sich exakt zeigen, daß der gewonnene Ausdruck (2.50) mit dem von Aspnes [A72] abgeleiteten übereinstimmt; letzterer bildet den Ausgangspunkt für den Großteil der Arbeiten jüngerer Datums auf diesem Gebiet. In den meisten theoretischen Arbeiten zur SHG-Suszeptibilität werden allerdings die virtuellen Loch-Beiträge vernachlässigt, und zwar mit dem Hinweis auf ihre Kleinheit und unter Berufung auf ebendiese Arbeit von Aspnes [A72], in der er die verschiedenen Beiträge erstmalig und grundlegend unter Verwendung eines semiempirischen Band-Modells diskutiert. Wir wollen jedoch nicht diesen Weg gehen, sondern auch die virtuellen Loch-Beiträge prinzipiell berücksichtigen. Zu bemerken ist noch, daß es sich bei den in Gl. (2.50) eingehenden Übergängen um echte Dreiband-Terme, also  $c \neq c'$  bzw.  $v \neq v'$  handelt. Die sogenannten Zweiband-Terme mit  $c = c'$  bzw.  $v = v'$  liefern in unserer Darstellung aufgrund der Tatsache, daß die Matrixelemente des Impulsoperators linear in  $\vec{k}$  sind, keine Beiträge.

#### 2.4.4 Kubischer Grenzfall

Die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung wird durch einen Tensor dritter Stufe repräsentiert und besitzt somit 27 verschiedene Komponenten. In Abhängigkeit von der Symmetrie des betrachteten Materials ergeben sich die voneinander unabhängigen, nichtverschwindenden Tensorkomponenten. Für die in dieser Arbeit betrachteten Materialien mit kubischer oder hexagonaler Symmetrie sind diese in Tab. 2.1 aufgeführt [S84'].

Im kubischen Grenzfall sind die kartesischen Koordinaten  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$  vollkommenen gleichberechtigt. Aufgrund dessen und der entsprechenden symmetriebedingten Relation der Tensorkomponenten in Tab. (2.1) können wir unter Verwendung der Methode der Invarianten (vgl. Abschnitt 3.2.1) für die Matrixelemente der virtuellen Elektron-Terme  $G_{vcc'}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})$  bzw. für die der virtuellen Loch-Terme  $G_{c vv'}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})$  die folgenden Mittelwerte

$$\begin{aligned}
 M_{vcc'}(\vec{k}) &= \frac{1}{6} \left( G_{vcc'}^{xyz}(\vec{k}) + G_{vcc'}^{xzy}(\vec{k}) + G_{vcc'}^{yxz}(\vec{k}) + G_{vcc'}^{yzx}(\vec{k}) + G_{vcc'}^{zxy}(\vec{k}) + G_{vcc'}^{zyx}(\vec{k}) \right) \\
 M_{c vv'}(\vec{k}) &= \frac{1}{6} \left( G_{c vv'}^{xyz}(\vec{k}) + G_{c vv'}^{xzy}(\vec{k}) + G_{c vv'}^{yxz}(\vec{k}) + G_{c vv'}^{yzx}(\vec{k}) + G_{c vv'}^{zxy}(\vec{k}) + G_{c vv'}^{zyx}(\vec{k}) \right) \quad (2.51)
 \end{aligned}$$

benutzen. Damit finden wir folgenden vereinfachten Ausdruck für die einzige nichtver-

schwindende Komponente der SHG-Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} \text{Im } \chi_{xyz}^{(2)}(\omega) = & -\frac{\pi}{2\Omega} \left( \frac{e\hbar}{m_e} \right)^3 \sum_{cv} \times \\ & \times \left\{ \sum_{c'} \frac{M_{vcc'}(\vec{k})}{\epsilon_{cv}^3(\vec{k})} \left\{ \frac{16 \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - 2\hbar\omega)}{[2\epsilon_{c'v}(\vec{k}) - \epsilon_{cv}(\vec{k})]} - \frac{[2\epsilon_{c'v}(\vec{k}) - \epsilon_{cv}(\vec{k})] \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega)}{[2\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \epsilon_{c'v}(\vec{k})][\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \epsilon_{c'v}(\vec{k})]} \right\} \right. \\ & \left. - \sum_{v'} \frac{M_{c'vv'}(\vec{k})}{\epsilon_{cv}^3(\vec{k})} \left\{ \frac{16 \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - 2\hbar\omega)}{[2\epsilon_{cv'}(\vec{k}) - \epsilon_{cv}(\vec{k})]} - \frac{[2\epsilon_{cv'}(\vec{k}) - \epsilon_{cv}(\vec{k})] \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega)}{[2\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \epsilon_{cv'}(\vec{k})][\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \epsilon_{cv'}(\vec{k})]} \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Der obere Ausdruck in Gl. (2.52) für den Beitrag der virtuellen Elektron-Terme stimmt mit jenem überein, der in den meisten uns bekannten aktuellen theoretischen Arbeiten zur SHG-Suszeptibilität in kubischen Materialien verwendet wurde [MS87, HS95, HC93]. Wir weisen aber nochmals darauf hin, daß in den meisten dieser Arbeiten die virtuellen Loch-Terme vernachlässigt werden.

### 2.4.5 Quasiteilchenkorrekturen

Wir sind nun in der Lage, im Rahmen der Näherung unabhängiger Teilchen bzw. der Dichtefunktionaltheorie die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung für beliebige Symmetrien zu berechnen, indem wir die aus der DFT-LDA gewonnenen Kohn-Sham-Energien und -Wellenfunktionen in Gl. (2.50) bzw. im kubischen Fall in Gl. (2.52) einsetzen und die verschiedenen Tensorkomponenten  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega)$  bestimmen. Wie bereits im linearen Fall für die dielektrische Funktion diskutiert, werden die Abweichungen der KS-Energien von den tatsächlichen Anregungsenergien und insbesondere das aus der LDA resultierende Gap-Problem den spektralen Verlauf der Suszeptibilität verfälschen. Aus diesem Grund erscheint es angebracht, auch in der SHG-Suszeptibilität Quasiteilchenkorrekturen im Rahmen der GWA zu berücksichtigen, wobei wir dabei wieder die Dynamik der QTK, also die Beiträge der Satelliten zur Korrektur der Suszeptibilität vernachlässigen. In Analogie zum linearen Fall muß dabei sorgfältig darauf geachtet werden, nicht einfach alle in Gl. (2.50) vorkommenden KS-Energien zu korrigieren, sondern nur jene, die aus den Greenschen Funktionen resultieren (d.h. welche über den Stromdichteoperator in die Suszeptibilität eingegangen sind).

Wir folgen dem in Abschnitt 2.3.5 skizzierten Vorgehen zur Behandlung der Quasiteilchenkorrekturen im linearen Fall. Dort haben wir gefunden, daß aufgrund der vorausgesetzten Gleichheit von GW- und KS-Wellenfunktionen Faktoren der Gestalt  $\frac{v_{nn'}^\alpha(\vec{k})}{\epsilon_{nn'}(\vec{k})}$  von den QTK unbeeinflusst bleiben, da die in ihnen auftretenden Energiedifferenzen  $\epsilon_{nn'}(\vec{k})$  aufgrund der Kommutatorrelation (2.27) keine Anregungsenergien, sondern Kohn-Sham-Energien enthalten. Um alle in die dielektrische Funktion bzw. hier in die SHG-Suszeptibilität eingehenden KS-Energien durch GW-Energien ersetzen zu können, ist es notwendig, die Übergangsmatrixelemente (wir benutzen im SHG-Fall den Impulsoperator  $\vec{p}$  anstelle des Geschwindigkeitsoperators  $\vec{v}$ ) entsprechend

$$p_{nn'}^\alpha(\vec{k}) \Big|_{KS} \Longrightarrow \frac{\epsilon_{nn'}^{GW}(\vec{k})}{\epsilon_{nn'}^{KS}(\vec{k})} p_{nn'}^\alpha(\vec{k}) \Big|_{GW} \quad (2.53)$$

zu renormieren. Wenden wir diesen Zusammenhang auf die vollen Matrixelemente der SHG-Suszeptibilität an, finden wir für die in Gl.(2.50) eingehenden  $G_{c\nu n}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})$  der virtuellen Elektron- und Loch-Beiträge den Übergang

$$G_{c\nu n}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \Big|_{KS} \Rightarrow \frac{\epsilon_{cv}^{GW}(\vec{k}) \epsilon_{\nu n}^{GW}(\vec{k}) \epsilon_{nc}^{GW}(\vec{k})}{\epsilon_{cv}^{KS}(\vec{k}) \epsilon_{\nu n}^{KS}(\vec{k}) \epsilon_{nc}^{KS}(\vec{k})} G_{c\nu n}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \Big|_{GW}. \quad (2.54)$$

Unter Verwendung dieser Renormierung der Matrixelemente in Gl.(2.50) haben wir eine Darstellung für  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega)$  gefunden, in welcher die Quasiteilchenkorrekturen in einer übersichtlichen Form angewendet werden können. Es sind alle in die Gl. (2.50) eingehenden Energien zu korrigieren, wobei die Matrixelemente in der obigen Form (2.54) zu benutzen sind. Entsprechendes gilt im kubischen Fall.

# Kapitel 3

## Numerische Umsetzung

### 3.1 Berechnung der Elektronenstruktur

In der vorliegenden Arbeit werden optische Eigenschaften auf der Grundlage der Näherung unabhängiger Teilchen (bzw. Quasiteilchen) berechnet. Die makroskopischen Größen (dielektrische Funktion, SHG-Suszeptibilität) werden aus den Einteilchen-Wellenfunktionen und -Energien des den Festkörper beschreibenden Vielteilchen- (oder Quasiteilchen-) Systems bestimmt. Diese werden aus Elektronenstruktur-Rechnungen im Rahmen der in Kapitel 2 vorgestellten Dichtefunktionaltheorie in Lokaldichtenäherung gewonnen. Die Berechnung der Elektronenstruktur wurde unter Verwendung eines Car-Parrinello-Verfahrens [CP85] durchgeführt. Dieses Verfahren vermeidet die (rechentechnisch aufwendigere) direkte Diagonalisierung der Kohn-Sham-Gleichungen und weicht statt dessen auf eine globale Minimierung der Gesamtenergie aus, wobei letztere mittels fiktiver Zeitschritte nach den Wellenfunktionen (und atomaren Koordinaten) variiert wird. Die konkreten Rechnungen wurden unter Verwendung des Programmpaketes fhi93cp [SS94] durchgeführt. Im folgenden wollen wir eine kurze Übersicht der technischen Details dieses Paketes geben.

Die Austausch- und Korrelationsenergie wurde nach einem Schema von Ceperley und Alder [CA80] in der Parametrisierung von Perdew und Zunger [PZ81] beschrieben. Zur Beschreibung der Elektron-Ion-Wechselwirkung haben wir normerhaltende, vollständig separable *ab initio* Pseudopotentiale (PP) nach Bachelet, Hamann und Schlüter [BH82] (BHS) in der speziellen Form von Kleinman und Bylander [KB82] verwendet, die aus rechentechnischen Gründen teilweise modifiziert wurden [SS94, KW94, K96]. Dabei geht es einerseits um die Vermeidung sogenannter Geisterzustände, d.h. unphysikalischer gebundener Zustände unterhalb der Referenzenergien [SS94]; andererseits werden die Freiheitsgrade bei der Konstruktion der PP möglichst optimal ausgenutzt, um für Atome ohne *p*-Elektronen (z.B. Kohlenstoff) die charakteristischen Radien der PP im Bereich der Atomrümpfe nicht zu klein werden zu lassen [KW94]. Die elektronischen Wellenfunktionen wurden nach ebenen Wellen entwickelt, deren Abschneideenergien ( $E_{cut}$ , *cut off*) in Tab. 3.1 für die betrachteten Materialien angegeben sind. Die Wahl von  $E_{cut}$  spielt eine wichtige Rolle für die Konvergenz der Rechnungen, wie wir in Abschnitt 3.3.1 noch sehen werden. Die Brillouinzonen-Integration zur Bestimmung der Gesamtenergie wurde unter Verwendung spezieller  $\vec{k}$ -Punkte nach Chadi und Cohen (CC) [CC73] durchgeführt. Die speziellen  $\vec{k}$ -Punkte sowie die aus der Gesamtenergie-Minimierung berechneten Gitter-

Material	$E_{cut}$ [Ry]	CC-Punkte	$a_{lat}$ [Å]
Si	15	10	5.411 (5.431)
C	42	10	3.535 (3.567)
3C-SiC	34	2	3.034 (3.083)
3H-SiC	34	6	3.034 (3.083)
6H-SiC	34	6	3.033 (3.081)
4H-SiC	34	6	3.032 (3.081)
2H-SiC	34	6	3.031 (3.076)
GaP	15	2	5.36 (5.45)
GaAs	15	2	5.57 (5.65)
InP	15	2	5.67 (5.87)
InAs	15	2	5.86 (6.06)

Tabelle 3.1: Materialspezifische Parameter zur Berechnung der Elektronenstruktur der untersuchten Materialien. Angegeben sind die Abschneideenergie  $E_{cut}$ , die Anzahl der Chadi-Cohen-Punkte in der Grundzustands-Rechnung sowie die Gitterkonstante  $a_{lat}$  der auskonvergierten Rechnungen. Die experimentellen Gitterkonstanten (in Klammern) für 2H-SiC sind [AM59], die für 4H- und 6H-SiC sind [DG95], alle übrigen sind [LB82] entnommen.

konstanten der untersuchten Materialien finden sich ebenfalls in Tab. 3.1. Zur Beschleunigung der Konvergenz des Minimierungsverfahrens wurde die Methode des steilsten Abstieges (*steepest descent*, SD) [WS87] verwendet. Weitere Einzelheiten der Optimierung der atomaren und elektronischen Strukturen sind in [SS94, K96, S97] enthalten.

Die Quasiteilchenkorrekturen wurden entsprechend der in Abschnitt 2.2.3 dargestellten Zusammenhänge als die Diagonalmatrixelemente der Differenz zwischen Austausch-Korrelations-Selbstenergie in GWA und dem Austausch-Korrelations-Potential der DFT-LDA berechnet. Dafür wurde ein von Cappellini et al. [CS93] für kubische Materialien entwickeltes und später durch Wenzien et al. [WC95] auf nichtkubische Materialien verallgemeinertes Schema benutzt. Darin wird die aus der Dynamik der Abschirmung resultierende Energieabhängigkeit der Austausch-Korrelations-Selbstenergie linear nach den Kohn-Sham-Eigenwerte entwickelt. Die Coulomb-Singularität im  $\vec{k}$ -Raum wird mittels des Konzeptes einer Hilfsfunktion [GB89] behandelt. Zur Beschreibung der Abschirmung wird eine Modellfunktion [CS93] verwendet, bzw. im Falle nichtkubischer Materialien wird der Tensor der Abschirmung komponentenweise durch Modellfunktionen beschrieben.

## 3.2 Brillouinzonen-Integration

### 3.2.1 Reduktion auf einen irreduziblen Teil der Brillouinzone

Sowohl zur Berechnung der dielektrischen Funktion (Gl. (2.31)) als auch der SHG-Suszeptibilität (Gl. (2.50)) haben wir über die gesamte Brillouinzone (BZ) zu integrieren. Um Ergebnisse von hoher Genauigkeit zu erhalten, ist es notwendig, über eine große An-

zahl von  $\vec{k}$ -Punkten zu integrieren (wegen der auftretenden, energieerhaltenden  $\delta$ -Funktionen), womit der rechentechnische Aufwand, genauer gesagt der Aufwand an Rechenzeit und -speicher, ebenfalls sehr groß wird. Daher versuchen wir, das Integrationsgebiet unter Ausnutzung der Symmetrie des Kristall zu verringern (vgl. zB. [B72]). Das stellt im übrigen eine allgemein übliche Vorgehensweise dar.

Zur Berechnung der optischen Eigenschaften haben wir Gleichungen der Form

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} f(\vec{k}, \omega) \quad (3.1)$$

über die gesamte Brillouinzone zu integrieren.  $N$  ist die Anzahl der im gesamten Grundgebiet des Volumens  $\Omega$  enthaltenen Elementarzellen des Volumens  $\Omega_0$ . Der Integrand  $f(\vec{k})$  – wir schreiben im folgenden die Frequenzabhängigkeit in  $f$  nicht mehr explizit mit, da sie für diese Betrachtungen ohne Bedeutung ist – besteht aus den die Materialeigenschaften vermittelnden Einteilchen-Energien  $\epsilon_n(\vec{k})$  und Bloch-Wellenfunktionen  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} d_{n\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}$  in der Entwicklung nach ebenen Wellen. Beide, Wellenfunktionen und Energien, bedingen gleichermaßen die  $\vec{k}$ -Abhängigkeit des Integranden, also  $f(\vec{k}) = f[\epsilon_n(\vec{k}), d_{n\vec{k}}]$ .

Da die BZ wie der Kristall selbst die gesamte Information über die Symmetrie enthält, läßt sich zu einem beliebigen  $\vec{k}$ -Punkt der BZ eine bestimmte Menge physikalisch äquivalenter Punkte  $\vec{k}'$  finden, die den sogenannten Stern von  $\vec{k}$  bilden, der gemäß

$$\vec{k}' = \alpha_j \vec{k} + \vec{G}_j(\vec{k}) \quad (3.2)$$

definiert ist, wobei die  $\alpha_j$  die Elemente der Punktgruppe (Drehungen) des Kristalls bzw. des reziproken Gitters und die  $\vec{G}_j$  die reziproken Vektoren (Translationen) bezeichnen. Die Drehungen und Translationen bilden gemeinsam eine Raumgruppenoperation  $\{\alpha_j, \vec{G}_j\}$ . Für Punkte  $\vec{k}$  innerhalb der BZ entfällt der translatorische Anteil (also  $\vec{G}_j = \vec{0}$ ), während bei Punkten  $\vec{k}$  auf dem Rand der BZ die Translationen den kürzesten reziproken Vektoren  $\vec{G}_j$  entsprechen. Entsprechend der Anzahl  $J$  der Punktgruppenelemente kann die BZ in ebensoviele physikalisch äquivalente Teile zerlegt werden:

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} f(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{IBZ}} \sum_{j=1}^J f(\vec{k}_j) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{IBZ}} \sum_{j=1}^J f(\alpha_j^{-1} \vec{k} + \vec{G}_j(\vec{k})), \quad (3.3)$$

wobei wir die Eigenschaft (3.2) benutzt haben. Jeder der sogenannten irreduziblen Teile der Brillouinzone (IBZ) enthält immer noch die volle Symmetrie des Gitters, ist jedoch nicht mehr weiter verkleinerbar ohne Symmetrieverlust.

Die physikalische Äquivalenz der  $\vec{k}$ -Punkte setzt sich selbstverständlich in den physikalischen Größen fort. Betrachten wir den Einfluß der Translationen und Drehungen getrennt, so gilt insbesondere bzgl. der reziproken Gittervektoren  $\vec{G}_j$  für die Energien und Einmischungskoeffizienten

$$\begin{aligned} \epsilon_n(\alpha_j^{-1} \vec{k} + \vec{G}_j(\vec{k})) &= \epsilon_n(\alpha_j^{-1} \vec{k}) \\ d_{n \alpha_j^{-1} \vec{k} + \vec{G}_j(\vec{k})}(\vec{G}) &= d_{n \alpha_j^{-1} \vec{k}}(\vec{G} + \vec{G}_j(\vec{k})), \end{aligned} \quad (3.4)$$



Symmetrie	Invarianten	
	$\varepsilon_{\alpha\beta}$	$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$
fcc	$\frac{1}{3}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$	$\frac{1}{6}(\chi_{xyz}^{(2)} + \chi_{xzy}^{(2)} + \chi_{yxz}^{(2)} + \chi_{yzx}^{(2)} + \chi_{zxy}^{(2)} + \chi_{zyx}^{(2)})$
hexagonal	$\frac{1}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$ $\varepsilon_{zz}$	$\chi_{zzz}^{(2)}$ $\frac{1}{2}(\chi_{zxx}^{(2)} + \chi_{zyy}^{(2)})$ $\frac{1}{4}(\chi_{xxz}^{(2)} + \chi_{xxz}^{(2)} + \chi_{yyz}^{(2)} + \chi_{yyz}^{(2)})$

Tabelle 3.2: Verwendete Invarianten bei der Berechnung des dielektrischen Tensors und der SHG-Suszeptibilität für kubische und hexagonale Symmetrie, wobei die  $x, y, z$  den kubischen bzw. hexagonalen Koordinaten entsprechen.

und daher entfällt bei einer Verschiebung der  $\vec{G}$ -Summation entsprechend  $\vec{G} \rightarrow \vec{G} + \vec{G}_j(\vec{k})$  die  $\vec{G}_j$ -Abhängigkeit in der Gesamt-Integration:

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{BZ}} f(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k} \in \text{IBZ}} \sum_{j=1}^J f(\alpha_j^{-1} \vec{k}). \quad (3.5)$$

Für den Drehanteil  $\alpha_j$  gelten die Zusammenhänge

$$\begin{aligned} \epsilon_n(\alpha_j^{-1} \vec{k}) &= \epsilon_n(\vec{k}) \\ d_{n\alpha_j^{-1} \vec{k}}(\vec{G}) &= e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{s}_j} d_{n\vec{k}}(\alpha_j \vec{G}), \end{aligned} \quad (3.6)$$

wobei  $\vec{s}_j$  eine nichtprimitive, zu  $\alpha_j$  gehörende Translation bezeichnet, so daß  $\{\alpha_j, \vec{s}_j\}$  eine Raumgruppenoperation des Kristalls ist. Mit dieser Eigenschaft (3.6) der Einmischungskoeffizienten folgt unter Ausnutzung von  $\vec{G} \rightarrow \alpha_j \vec{G}$  in der  $\vec{G}$ -Summation für die in die Gln. (2.31), (2.50) eingehenden Matrixelemente  $f_{cv}^\beta(\vec{k})$  des optischen Übergangsoperators (vgl. Gl. (2.29))

$$f_{cv}^\beta(\alpha_j^{-1} \vec{k}) = \alpha_j^{-1} f_{cv}^\beta(\vec{k}), \quad (3.7)$$

d.h. bei einer Drehung  $\alpha_j^{-1}$  des  $\vec{k}$ -Punktes erfahren die Matrixelemente ebenfalls diese Drehung, während die Energien entsprechend Rel. (3.6) gegenüber den Drehungen  $\alpha_j^{-1}$  des  $\vec{k}$ -Punktes invariant sind. Mit anderen Worten erhalten wir folgendes Ergebnis: bei Einschränkung des Integrationsgebietes auf eine IBZ bleiben die in den Integranden eingehenden Energien unverändert, während die Matrixelemente gedreht werden. Gelingt es uns jetzt, Größen zu finden oder zu konstruieren, welche die Matrixelemente beschreiben und gleichzeitig gegenüber den Drehungen invariant sind, können wir diese direkt durch Integration der ursprünglichen Gl. (3.1) bzw. des ursprünglichen Integranden über die IBZ gewinnen. Diese Vorgehensweise haben wir in unserer Arbeit verwendet, sie wird allgemein als „Methode der Invarianten“ bezeichnet [BP74].

Die Anzahl der Invarianten hängt von der Symmetrie des betrachteten Materials und von der zu berechnenden physikalischen Größe ab. Eine Invariante existiert in allen Fällen: die Spur des zu berechnenden Tensors. In Tab. 3.2 sind die zur Berechnung der dielektrischen Funktion und der SHG-Suszeptibilität verwendeten Invarianten angegeben, die entsprechend in die Gln. (2.31), (2.50) eingesetzt wurden.

### 3.2.2 Lineare Tetraedermethode

Wir haben im vorherigen Abschnitt gesehen, daß wir bei der Berechnung der dielektrischen Funktion bzw. der SHG-Suszeptibilität (nach Gl. (2.31) bzw. (2.50)) die  $\vec{k}$ -Raum-Integration auf einen irreduziblen Teil der BZ einschränken können. Beide optische Funktionen werden wesentlich durch energieerhaltende  $\delta$ -Funktionen bestimmt, aufgrund derer bei Verwendung einer *Sampling*-Integrationsmethode über eine möglichst große Anzahl von  $\vec{k}$ -Punkten integriert werden muß, um eine hohe Genauigkeit der Ergebnisse zu erzielen. Die Verwendung einer anderen, an diese Problematik besser angepaßten Integrationsmethode kann daher zur Reduktion der zur Integration benötigten Anzahl an  $\vec{k}$ -Punkten führen. An dieser Stelle bietet sich die Verwendung der linearen Tetraedermethode (LTM) an.

Diese Integrationsmethode, die von Jepsen und Andersen [JA71] und unabhängig davon von Lehmann und Taut [LT72] aus dem Verfahren von Gilat und Raubenheimer [GR66] entwickelt wurde, beruht auf zwei wesentlichen Aspekten, die auch namensgebend waren. Zunächst wird die IBZ vollständig in nicht überlappende Tetraeder gleicher Volumina<sup>1</sup> eingeteilt. Bemerkenswerterweise läßt sich jede IBZ lückenlos in Tetraeder einteilen. Dann werden der Integrand bzw. dessen einzelne  $\vec{k}$ -abhängige Bestandteile (z.B. Energien und Wellenfunktionen) innerhalb des Tetraeders (also zwischen seinen Ecken) linear approximiert, man erhält also analytische Ausdrücke zur Beschreibung des Integranden innerhalb der Tetraeder. Praktisch beschränkt sich die Linearisierung i.allg. auf die Energien, während die Matrixelemente lediglich über die Tetraederecken gemittelt werden; es gibt aber auch schon darüber hinausgehende Ansätze [GB75]. Die in den Integranden eingehenden Größen sind an den Ecken der Tetraeder bekannt. Somit bestimmt die Zahl aller Tetraederecken die Anzahl der benötigten  $\vec{k}$ -Punkte. Mit den gewonnenen analytischen Ausdrücken können die Integrale innerhalb jedes Tetraeders analytisch berechnet werden. Die Beiträge der einzelnen Tetraeder werden anschließend aufsummiert. Die approximierten Funktionen sind im ganzen Integrationsgebiet stetig, daher liefert diese Methode Ergebnisse, die deutlich geringere numerische Fluktuationen aufweisen als die Ergebnisse einfacher  $\vec{k}$ -Punkt-Summationen (*Sampling*). Außerdem werden aufgrund der Interpolation erheblich weniger  $\vec{k}$ -Punkte zur Erzielung vergleichbar genauer Ergebnisse benötigt als bei der einfachen Summation.

An dieser Stelle muß unbedingt darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Aufteilung des Integrationsgebietes in Tetraeder eine durchaus anspruchsvolle Aufgabe darstellt. Den dabei vordergründig augenfälligen Punkt stellt sicher die geometrische Unterteilung eines beliebigen Raumgebietes dar, die sich jedoch zumindest in den von uns betrachteten Fällen (*fcc*- und hexagonale IBZ) als relativ übersichtlich erwies. In Abb. 3.1 sind die zwei wesentlichen Schritte zur Einteilung der hexagonalen IBZ in Tetraeder demonstriert, während in [W92] ein Verfahren für die kubische IBZ angegeben ist. Allgemein ist wie folgt vorzugehen: Zunächst wird die IBZ durch ein Untergitter in kleinere Zellen unterteilt (Abb. 3.1(a)). Die einzelnen Zellen werden dann in Tetraeder zerlegt (Abb. 3.1(b)). Die Frage nach der Orientierung der Tetraeder innerhalb der Zellen und die Wahl des geeigneten Untergitters

<sup>1</sup>Es ist nicht erforderlich, daß die Tetraeder gleiche Gestalt haben (vgl. Anhang B).

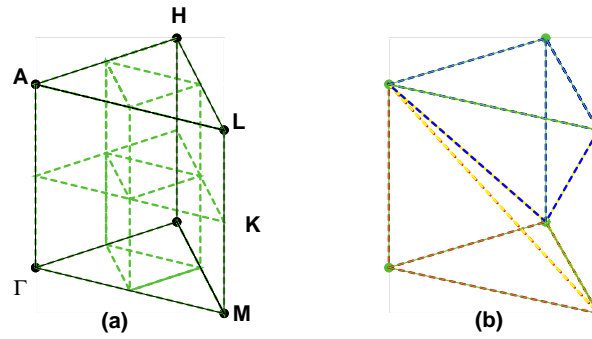


Abbildung 3.1: (a) Aufteilung der hexagonalen IBZ anhand eines Untergitters in Prismen; (b) eine Möglichkeit der Unterteilung eines Prismas in drei Tetraeder. In (a) sind die Hochsymmetriepunkte der IBZ, in (b) die sechs Eckpunkte der drei Tetraeder angegeben.

(bzgl. der Symmetrie des Kristalls) stellte sich als weitaus diffiziler heraus und wurde in der Literatur intensiv diskutiert [HK84, HW90, K83, JA84]. Kurz zusammengefaßt läßt sich als Ergebnis der Diskussion formulieren, daß das zu wählende Untergitter die Symmetrie des Kristalls erhalten muß. Wird die Symmetrie durch das Untergitter reduziert, muß entweder der zu integrierende Bereich entsprechend erweitert werden oder eine Mittelung aller symmetriereduzierenden Untergitter als solches verwendet werden (siehe z.B. [JA84]), so daß letztlich die volle Symmetrie wieder vorhanden ist.

Wir werden die lineare Tetraedermethode zur Durchführung der  $\vec{k}$ -Raum-Integration sowohl für die dielektrische Funktion als auch für die SHG-Suszeptibilität verwenden. Bei der Berechnung der letzteren Größe resultiert eine zusätzliche Schwierigkeit aus der Tatsache, daß die SHG-Suszeptibilität einen Dreiband-Prozeß darstellt, und also drei unterschiedliche Energiebänder in diese Größe eingehen (anstatt nur zwei wie in die dielektrische Funktion). Daher haben wir es im nichtlinearen Fall (neben den Matrixelementen) mit zwei verschiedenen  $\vec{k}$ -abhängigen Energiedifferenzen (vgl. Gl. (2.50)) statt einer zu tun, deren  $\vec{k}$ -Abhängigkeit völlig unabhängig voneinander ist. Da beide Energiedifferenzen gleichberechtigt in die in Gl. (2.50) auftretenden Energienenner eingehen und wir erwarten, daß diese Energienenner aufgrund möglicher auftretender Resonanzen wesentlichen Einfluß auf das spektrale Verhalten der Suszeptibilität haben, ergibt sich daraus die Notwendigkeit, beide Energiedifferenzen unabhängig voneinander zu linearisieren. Dies ist aber nur mit einer Verallgemeinerung der hier vorgestellten Tetraedermethode möglich. Diese würde es dann im übrigen gestatten, bei der Berechnung der dielektrischen Funktion ebenfalls zwei  $\vec{k}$ -abhängige Größen, also Energiedifferenzen und Matrixelemente zu linearisieren.

Eine ausführliche Darstellung der Vorgehensweise zur Approximation des jeweiligen Integranden im linearen und nichtlinearen Fall wird in Anhang B gegeben.

### 3.3 Konvergenzbetrachtungen

Sowohl bei der Berechnung der dielektrischen Funktion als auch der SHG-Suszeptibilität üben zwei Parameter wesentlichen Einfluß auf die Güte des Ergebnisses aus: die Anzahl der  $\vec{k}$ -Punkte  $N_{\vec{k}}$  innerhalb der IBZ und die Anzahl der berücksichtigten Leitungsbänder  $N_{cb}$ .

Material	$\text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)$		$\text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega)$	
	$N_{\vec{k}}$	$N_{cb}$	$N_{\vec{k}}$	$N_{cb}$
Si	89	16 (8)	-	-
C	89	30 (8)	-	-
3C-SiC	89	30 (12)	505	20 (12)
3H-SiC	231	36 (12)	1386	36 (12)
6H-SiC	135	72 (12)	765	24 (12)
4H-SiC	231	48 (16)	1045	48 (16)
2H-SiC	364	24 (8)	2275	24 (8)
GaP	89	24	505	24
GaAs	89	24	505	24
InP	89	24	505	24
InAs	89	24	505	24

Tabelle 3.3: Parameter zur Berechnung der optischen Eigenschaften der untersuchten Materialien. Es sind die Anzahl der  $\vec{k}$ -Punkte  $N_{\vec{k}}$  im irreduziblen Teil der Brillouinzone sowie die Anzahl der einbezogenen Leitungsbänder  $N_{cb}$  in der DFT-LDA (GWA) angegeben.

Während  $N_{\vec{k}}$  das gesamte spektrale Verhalten beeinflusst (vgl. Abschnitt 3.3.4), sind die Auswirkungen verschiedener Anzahlen  $N_{cb}$  im wesentlichen auf den hochenergetischen Teil der Spektren beschränkt (vgl. Abschnitt 3.3.3), bzw. üben die  $N_{cb}$  dadurch indirekt einen Einfluß auf die Realteile der optischen Funktionen und insbesondere auf die Konstanten  $\varepsilon_{\alpha\beta}(0)$  und  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(0)$  aus.

In Tab. 3.3 sind für beide zu berechnenden optischen Funktionen diejenigen Werte für  $N_{\vec{k}}$  und  $N_{cb}$  angegeben, für die im Rahmen der Rechengenauigkeit auskonvergierte Ergebnisse erzielt werden konnten. Ausnahmen stellen der 6H-Polytyp sowie die Berechnung der Quasiteilchenkorrekturen ( $N_{cb}$  in Klammern) dar, in diesen Fällen mußte die Anzahl der Leitungsbänder teilweise mit Rücksicht auf die verfügbare Rechenkapazität eingeschränkt werden. Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse wurden sämtlich mit den hier tabellierten Parametern gerechnet.

### 3.3.1 Einfluß der Elektronenstrukturrechnung

Neben den direkt in die Berechnung optischer Funktionen eingehenden Parametern wie die Anzahl der Leitungsbänder oder  $\vec{k}$ -Punkte üben auch einige Parameter der Elektronenstruktur-Rechnung Einfluß auf den spektralen Verlauf der Funktionen und die dazugehörigen Konstanten aus. Dies ist verständlich, da die Genauigkeit der Energien und insbesondere der Wellenfunktionen in hohem Maße davon abhängt, ob diese Rechnung hinreichend auskonvergiert ist. Die wesentlichen Parameter sind dabei die Abschneideenergie  $E_{cut}$  der ebenen-Wellen-Entwicklung und die Zahl der Zeitschritte des Car-Parrinello-Verfahrens. Um Konvergenz zu erreichen, müssen beide hinreichend groß gewählt werden, wobei allerdings benötigte Rechenzeit und Speicherkapazität ebenfalls steigen; diese beiden Aspekte müssen in Einklang gebracht werden. Die SHG-Suszeptibilität und DF wurden mit denselben materialspezifischen Werten für  $E_{cut}$  und

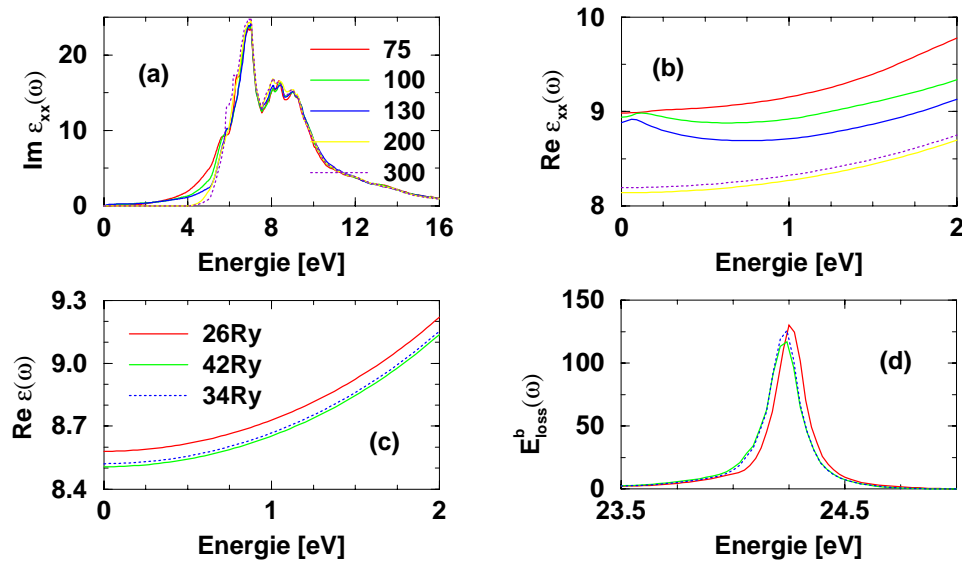


Abbildung 3.2: Lineare optische Eigenschaften in Abhängigkeit von Parametern der Elektronenstruktur-Rechnung. Einfluß der Anzahl der Zeitschritte auf  $\text{Im } \varepsilon_{xx}(\omega)$  (a) und  $\text{Re } \varepsilon_{xx}(0)$  (b) für 2H-SiC; Einfluß der Abschneideenergie auf  $\text{Re } \varepsilon(\omega)$  (c) und  $E_{\text{loss}}^b(\omega)$  (d) für 3C-SiC. Die Ergebnisse mit den letztendlich verwendeten Parametern sind gepunktet dargestellt.

Zeitschritte berechnet.

In Abb. 3.2(a) und (b) ist der Einfluß der Anzahl der durchgeführten Zeitschritte auf die Senkrechtkomponente  $\varepsilon_{\perp}(\omega) = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}(\omega)$  des dielektrischen Tensors am Beispiel des 2H-SiC dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß das spektrale Verhalten des Imaginärteiles (a) z.T. erheblich mit den Zeitschritten variiert. Insbesondere die korrekte Wiedergabe der direkten Absorptionskante im Spektrum erweist sich als sehr empfindlich in dieser Hinsicht. Ebenso zeigt die dielektrische Konstante (b) eine starke Variation. Für 300 Zeitschritte erachten wir die Ergebnisse als hinreichend stabil. Analoge Untersuchungen an den anderen hexagonalen Polytypen führten zum gleichen Ergebnis (also 300), während für die kubischen Materialien weitaus weniger Zeitschritte (50 bis 75) ausreichen.

Die nötige Anzahl an Zeitschritten hängt über die Abschneideenergie wesentlich von der Lokalisation der elektronischen Zustände der Materialien ab; je stärker (schwächer) die Zustände lokalisiert sind, desto größer (kleiner) wird die Anzahl an benötigten ebenen Wellen zu deren Beschreibung und damit die Abschneideenergie, und desto größer (kleiner) wird die Anzahl der notwendigen Zeitschritte. Darüber hinaus ist die Zahl benötigter Zeitschritte zur Berechnung der DF erheblich höher als die zur reinen Darstellung der elektronischen Bandstrukturen erforderliche. Die Bandstrukturen konnten für die SiC-Polytypen bereits bei 200 Zeitschritten als auskonvergiert angesehen werden. Die Ursache für diesen Unterschied resultiert aus dem verwendeten Car-Parrinello-Verfahren der indirekten Diagonalisierung der Kohn-Sham-Gleichungen, was dazu führt, daß die numerische Ungenauigkeit der KS-Wellenfunktionen (und damit der optischen Matrixelemente) größer ist als die der KS-Energien; der Unterschied beträgt i.allg. eine Größenordnung.

Der zweite Parameter, die Abschneideenergie, d.h. die Zahl der ebenen Wellen, beeinflusst die optischen Eigenschaften in geringerem Umfang, wie in Abb. 3.2(c) und (d) am Beispiel des kubischen SiC-Polytyps zu sehen ist. Für die verschiedenen gewählten Werte

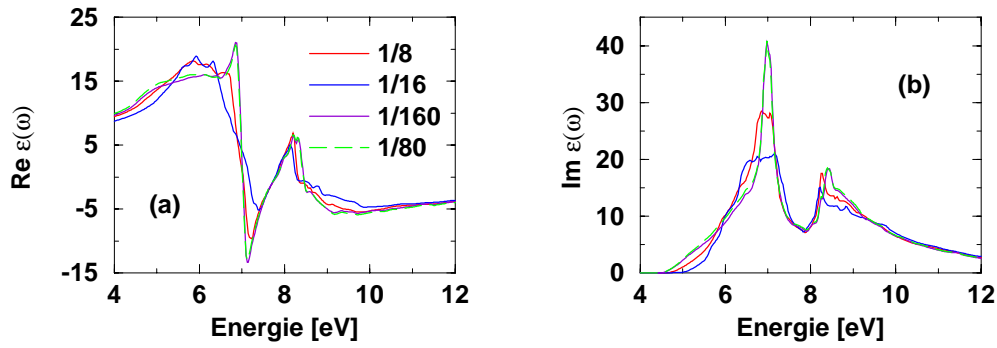


Abbildung 3.3: Longitudinale dielektrische Funktion  $\varepsilon(\omega, \vec{q})$  für 3C-SiC in Abhängigkeit vom Wellenvektor  $\vec{q}$  mit einer endlichen Komponente  $q = \kappa \frac{2\pi}{a_{lat}}$ . Realteil (a) und Imaginärteil (b) für verschiedene Werte von  $\kappa$ . Die Ergebnisse mit dem späterhin verwendeten  $\kappa$  sind gestrichelt dargestellt.

variiert das Spektrum der dielektrischen Funktion nur geringfügig, die geringe Veränderung der dielektrischen Konstanten (c) spiegelt dies wider. Als am stärksten beeinflusst erweist sich die Energieverlustfunktion (d), deren Hauptpeak in Intensität und Position mit der Abschneideenergie variiert. Diese Größe wird sich auch im folgenden noch als die sensibelste hinsichtlich der verschiedenen Konvergenzparameter herausstellen, was daraus resultiert, daß sie in der Nähe ihres Hauptpeaks durch die Division zweier sehr kleiner Größen (Real- und Imaginärteil der DF) zustande kommt, wodurch auch kleinen Variationen der Ausgangsgrößen großes Gewicht zukommt. Um unsere Ergebnisse mit experimentellen Werten vergleichen zu können, muß auch die (verglichen mit anderen Parametern eher geringfügige) Abhängigkeit von  $E_{cut}$  in Betracht gezogen werden. Wir haben aufgrund der obigen Betrachtungen für 3C-SiC eine Abschneideenergie von 34Ry gewählt.

### 3.3.2 Der Wellenvektor $\vec{q}$

Wie wir im ersten Kapitel festgestellt haben, sind die optischen Eigenschaften im optischen Grenzfall verschwindender Lichtwellenvektoren  $\vec{q} \rightarrow 0$  eichinvariant. Um die numerische Erfüllung der Eichinvarianz am Beispiel der dielektrischen Funktion zu überprüfen, haben wir sowohl die transversale als auch die longitudinale DF nach den Gln. (2.31) bzw. (2.21) berechnet. Da wir in Gl. (2.21) lokale Felder nicht berücksichtigen ( $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ ), muß der Grenzübergang  $\vec{q} \rightarrow 0$  numerisch durch die Wahl eines Wertes  $\vec{q}$  simuliert werden, der einerseits im physikalischen Sinne hinreichend klein ist, andererseits groß genug, um keine numerischen Fehler aufgrund der Singularität zu verursachen.

In Abb. 3.3 haben wir am Beispiel des kubischen SiC den Einfluß des Wellenvektors  $\vec{q}$  auf die longitudinale dielektrische Funktion dargestellt. Da wir im kubischen Fall die DF in der Form  $\varepsilon = \frac{1}{3}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$  berechnen (vgl. Abschnitt 2.2.2), haben wir den Wellenvektor jeweils parallel zu einer kartesischen Achse mit der Komponente  $q = \kappa \frac{2\pi}{a_{lat}}$  gewählt und variieren den Faktor  $\kappa$ . Aufgrund der in Abb. 3.3(a) und (b) dargestellten Ergebnisse haben wir für die weiteren Berechnungen den Wert  $\kappa = \frac{1}{80}$  als vernünftig erachtet. Für größere  $\kappa$  erhalten wir Spektren mit stark verbreiterten Strukturen, während der noch kleinere Wert keine wesentlichen Veränderungen mehr bewirkt.

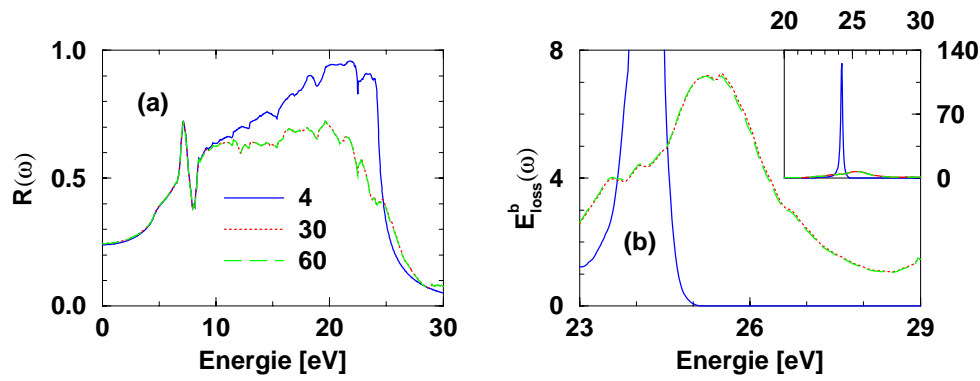


Abbildung 3.4: Einfluß der Anzahl der Leitungsbänder  $N_{cb}$  auf die Reflektivität  $R(\omega)$  (a) und die Energieverlustfunktion  $E_{loss}^b(\omega)$  (b) am Beispiel des 3C-SiC. Die Ergebnisse mit dem letztendlich verwendeten  $N_{cb}$  sind gepunktet dargestellt.

### 3.3.3 Anzahl der Leitungsbänder

Ein sehr wesentlicher Parameter bei der Berechnung optischer Eigenschaften ist die Anzahl der berücksichtigten Leitungsbänder  $N_{cb}$ . Am untersuchten Beispiel des kubischen Polytyps des SiC scheint  $N_{cb}$  zunächst von nur geringem Einfluß zu sein, da sich der Imaginärteil der DF nur im höherenergetischen Bereich oberhalb der Hauptpeaks und zudem nur geringfügig mit den Leitungsbändern verändert, was sich in ebenfalls nur geringen Variationen des Realteiles niederschlägt. In den in Abb. 3.4 dargestellten, von der DF abgeleiteten Größen sind jedoch wesentliche Veränderungen sichtbar. Während der niederenergetische Teil der Reflektivität in Abb. 3.4(a) analog zur dielektrischen Funktion fast keine Variation aufweist, verringert sich der höherenergetische Anteil in der Intensität um etwa 20% mit zunehmender Zahl der Leitungsbänder. Noch drastischer ist der Einfluß auf die Energieverlustfunktion in Abb. 3.4(b). Mit zunehmendem  $N_{cb}$  findet eine deutliche Verschiebung der energetischen Position des Hauptpeaks (um mehr als 1 eV) zu höheren Frequenzen statt. Die Intensität reduziert sich um zwei Größenordnungen, wie der Vergleich mit dem Inset zeigt.

Damit wird deutlich, daß die Zahl der Leitungsbänder vor allem für Strukturen im Bereich höherer Frequenzen bedeutsam wird und für integrale Größen wie die dielektrische Konstante. Innerhalb des Bereiches bis etwa 12 eV wird das spektrale Verhalten der optischen Eigenschaften jedoch überraschend gut bei Berücksichtigung nur weniger Leitungsbänder beschrieben. Die Ausdehnung des Energiebereiches, in welchem wir die optischen Eigenschaften zufriedenstellend beschreiben, ist identisch mit jenem, in dem die kombinierte Zustandsdichte korrekt wiedergegeben wird und entspricht dem energetischen Abstand des obersten berücksichtigten Leitungsbandes von der Valenzbandoberkante. Die Ursache für die recht gute Beschreibung auch der höherenergetischen spektralen Anteile liegt in den für hohe Energien sehr klein werdenden bzw. verschwindenden optischen Übergangsmatrixelementen, die das starke Anwachsen der kombinierten Zustandsdichte mit steigender Anzahl von Leitungsbändern kompensieren. Dies führt auch dazu, daß zur Beschreibung der Größen innerhalb eines festen Energiebereiches eine bestimmte, maximale Anzahl von Leitungsbändern ausreicht, eine weitere Erhöhung von  $N_{cb}$  bewirkt keine Veränderungen mehr (siehe in Abb. 3.4, die Ergebnisse für 30 und 60

Leitungsbänder sind im wesentlichen identisch).

In einigen anderen Arbeiten [WK81, AB88] wurde vorgeschlagen, den hochenergetischen Schwanz des Imaginärteils der DF oberhalb der energetischen Position  $\hbar\omega_0$  des Energieverlustpeaks in der Form  $\frac{\beta\omega}{[(\hbar\omega)^2 + \gamma]^2}$  zu fitten, um den Einfluß der numerischen Fluktuationen des Schwanzes auf den Realteil und insbesondere die elektronische dielektrische Konstante zu verringern, die ja mittels Kramers-Kronig-Relation gewonnen werden. Wir sind diesem Vorschlag gefolgt (für verschiedene Materialien, z.B. für  $\hbar\omega_0 > 25\text{eV}$  für 3C-SiC). Der Parameter  $\gamma$  wurde entsprechend [WK81, AB88] mit  $4.5\text{eV}$  gewählt, während  $\beta$  durch die Stetigkeit von  $\text{Im}\varepsilon(\omega_0)$  bestimmt wird. Aufgrund des großen Wertes für  $\hbar\omega_0$  fanden wir den Einfluß des Schwanzes jedoch von sehr geringer Bedeutung, die Variation der dielektrischen Konstante infolge des Fittes ergab sich als kleiner 1%. Demzufolge sind wir von der Verwendung dieses Fittes wieder abgegangen.

Analoge Untersuchungen betreffs des Einflusses von  $N_{cb}$  auf die SHG-Suszeptibilität ergaben ähnliche Ergebnisse. Zur Beschreibung der wesentlichen spektralen Strukturen genügen wenige Leitungsbänder; um auskonvergierte Werte für den SHG-Koeffizienten  $\chi^{(2)}(0)$  zu erhalten, mußten jedoch mehr Leitungsbänder berücksichtigt werden. Die höhere Sensibilität des SHG-Koeffizienten hinsichtlich der Zahl der Leitungsbänder resultiert aus dem Auftreten der zwei unterschiedlich frequenzabhängigen Terme (von  $\omega$  bzw. von  $2\omega$ , siehe Gl. (2.50)) in der SHG-Suszeptibilität. Einerseits treten die durch die  $N_{cb}$ -Variation bedingten Veränderungen bei einer Photonenenergie  $\hbar\omega_0$  in der Gesamt-Suszeptibilität doppelt auf: einmal im  $\omega$ -Term bei  $\hbar\omega_0$  und zusätzlich im  $2\omega$ -Term bei  $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$ . Andererseits können sich die Variationen der beiden Terme aufgrund der hinsichtlich des Vorzeichens variablen Matrixelemente gegenseitig verstärken oder auslöschen. Beide Effekte erlangen infolge der Verwendung der Kramers-Kronig-Relation besonderes Gewicht in ihrem Einfluß auf den SHG-Koeffizienten.

Die letztendlich für die verschiedenen Materialien benutzten Werte sind in Tab. 3.3 zusammengefaßt.

### 3.3.4 Anzahl der $\vec{k}$ -Punkte

Neben der Anzahl der Leitungsbänder ist die Anzahl  $N_{\vec{k}}$  der zur Integration verwendeten  $\vec{k}$ -Punkte im irreduziblen Teil der Brillouinzone von entscheidender Bedeutung für die Genauigkeit der Resultate. In Abb. 3.5 sind der Realteil (a) und der Imaginärteil (b) der DF für verschieden große  $\vec{k}$ -Punkt-Sätze am Beispiel der Parallelkomponente  $\varepsilon_{||}(\omega) = \varepsilon_{zz}(\omega)$  des dielektrischen Tensors für den hexagonalen 2H-Polytyp des SiC dargestellt.

Wie in Abb. 3.5(b) deutlich zu erkennen ist, können mit wenigen  $\vec{k}$ -Punkten die zugrundeliegende Struktur der DF (Doppelpeakstruktur) sowie die richtige Größenordnung der Intensitäten reproduziert werden. Bei einer Erhöhung von  $N_{\vec{k}}$  treten jedoch noch erhebliche Veränderungen im spektralen Verhalten auf, die weiteren, kleineren Peaks bilden sich heraus. Mit anderen Worten geht ein wesentlicher Teil der physikalischen Information verloren, wenn die Anzahl der  $\vec{k}$ -Punkte nicht ausreichend groß ist. Dies betrifft nicht nur das spektrale Verhalten, sondern auch abgeleitete Größen wie die Energieverlustfunktion oder die dielektrische Konstante (siehe Abb. 3.5(a)); der Wert der letzteren variiert



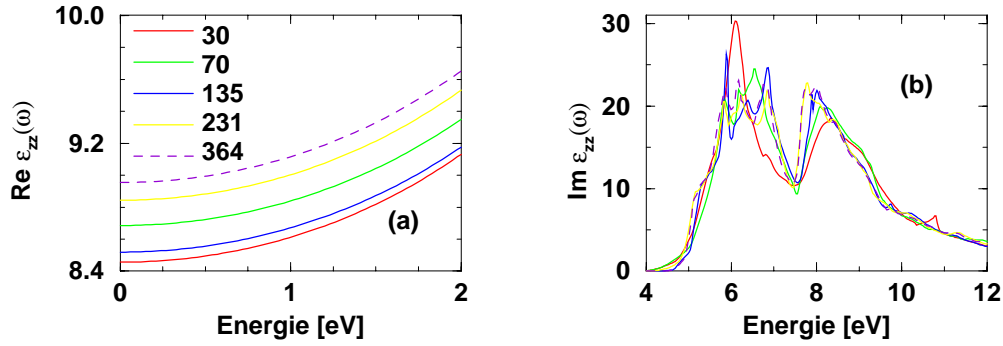


Abbildung 3.5: Einfluß der Anzahl der  $\vec{k}$ -Punkte  $N_{\vec{k}}$  in der IBZ auf die Komponente  $\epsilon_{zz}$  des DT für 2H-SiC. (a) zeigt den Realteil und (b) den Imaginärteil für unterschiedliche  $N_{\vec{k}}$ . Die gestrichelt dargestellten Ergebnisse wurden als hinreichend auskonvergiert angesehen.

im gewählten Beispiel über fünf Zehntel, d.h. um 7%.

Ähnlichen Einfluß hat die Wahl der Anzahl der  $\vec{k}$ -Punkte bei der Berechnung der SHG-Suszeptibilität, allerdings hängt die SHG-Suszeptibilität noch sensibler von  $N_{\vec{k}}$  ab. Die gesamte spektrale Struktur variiert erheblich für verschiedene  $N_{\vec{k}}$  und stabilisiert sich erst für hinreichend viele  $\vec{k}$ -Punkte, ebenso zeigt der statische SHG-Koeffizient starke Schwankungen um einige zehn Prozent. Bemerkenswert ist, daß zur Erreichung der Konvergenz erheblich mehr  $\vec{k}$ -Punkte nötig sind als bei den linearen optischen Eigenschaften. Dieser Umstand resultiert im wesentlichen aus der numerischen Sensibilität der in die Suszeptibilität gemäß Gl. (2.50) eingehenden Energienenner, die resonant werden können. Zusätzlich wird der Einfluß der  $\vec{k}$ -Punkte wieder durch das Auftreten der zwei unterschiedlich frequenzabhängigen Terme in  $\text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega)$  verstärkt, die sich ihrerseits gegenseitig verstärken oder auslöschen können.

Die Genauigkeit der zu berechnenden optischen Eigenschaften hängt also äußerst sensibel von der Größe des  $\vec{k}$ -Punkt-Satzes in der IBZ ab. Diesem Punkt ist in den praktischen Rechnungen die größte Bedeutung beizumessen, da das gesamte spektrale Verhalten der physikalischen Größen betroffen ist. Die für die verschiedenen Materialien letztendlich verwendeten Werte  $N_{\vec{k}}$  sind in Tab. 3.3 angegeben.

### 3.3.5 Integrationsmethode für die SHG-Suszeptibilität

In Abschnitt 3.2.2 hatten wir erwähnt, daß zur Berechnung der SHG-Suszeptibilität aufgrund der drei beteiligten Energiebänder nicht dieselbe lineare Tetraedermethode (LTM) wie zur Berechnung der dielektrischen Funktion verwendet werden kann, sondern eine Verallgemeinerung der LTM notwendig wird, da nun zwei  $\vec{k}$ -abhängige Energiedifferenzen auftreten anstatt einer, wie im linearen Fall. (Die  $\vec{k}$ -Abhängigkeit der Matrixelemente wird in beiden Fällen bei der Linearisierung außeracht gelassen.) In diesem Abschnitt wollen wir untersuchen, ob zur Berechnung der SHG-Suszeptibilität wirklich die Verwendung einer verallgemeinerten linearen Tetraedermethode (VLTM), d.h. die unabhängige Linearisierung beider Energiedifferenzen nötig ist. Es wäre erheblich weniger aufwendig, die Variation der in Gl. (2.50) auftretenden Energienenner ähnlich derjenigen der Matrixelemente innerhalb der Tetraeder zu vernachlässigen und die Energienenner ebenfalls nur

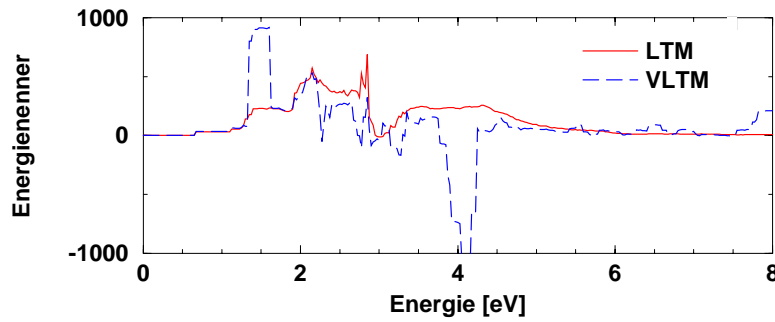


Abbildung 3.6: Spektrale Beiträge der Energienenner zur SHG-Suszeptibilität des GaAs in Abhängigkeit von der Berechnungsmethode. Die durchgezogene Kurve wurde mittels der konventionellen, die gestrichelte mittels der verallgemeinerten Tetraedermethode berechnet.

über die Eckpunkte zu mitteln, zumal nur eine der beiden Energiedifferenzen explizit in die  $\delta$ -Funktionen eingeht. Diese Vorgehensweise wäre gerechtfertigt, falls die Energienenner – im Gegensatz zu unserer Erwartung – keinen wesentlichen Einfluß auf das SHG-Spektrum haben. Um zu überprüfen, ob diese Forderung erfüllt wird, haben wir die reinen Beiträge der Energienenner auf das Spektrum der Suszeptibilität berechnet, (d.h. wir haben die Matrixelemente in Gl. (2.52) hierbei völlig vernachlässigt.)

In Abb. 3.6 ist der mittels beider Tetraedermethoden berechnete Beitrag der Energienenner am Beispiel des GaAs dargestellt. Die generelle Übereinstimmung der Resultate über weite Energiebereiche ist offensichtlich, jedoch zeigt die mittels der verallgemeinerten Methode erhaltene Kurve wesentlich mehr und ausgeprägtere spektrale Strukturen, während das mittels der einfacheren Tetraedermethode gewonnene Spektrum erheblich glatter ist. Besonders drastische Unterschiede finden wir in der Nähe der Energien 1.5 eV, 2.2 eV und 4.2 eV; bei diesen erscheinen im Spektrum der VLTm ausgeprägte Strukturen, die in jenem der LTM nicht einmal ansatzweise vorhanden sind. Aus der Bandstruktur und der dielektrischen Funktion des GaAs wissen wir, daß etwa diesen Energien die Übergänge  $E_0, E_1, E_2$  entsprechen, die im linearen Fall wesentlich die Struktur des Spektrums bestimmen. In Abb. 3.6 können wir die spektrale Struktur bei 1.5 eV auf den  $\omega$ -Beitrag des  $E_0$ -Übergangs und den  $2\omega$ -Beitrag des  $E_1$ -Übergangs zurückführen, während die Strukturen bei 2.2 eV und 4.2 eV dem  $2\omega$ - bzw. dem  $\omega$ -Beitrag des  $E_2$ -Übergangs entsprechen. Offenbar können aber gerade diese Beiträge, die numerisch durch Resonanzen der Energienenner gekennzeichnet sind, durch eine bloße Mittelung derselben (im Rahmen der LTM) nicht ausreichend erfaßt werden. Andere Energiebereiche ohne derart ausgeprägte Übergänge, in denen die Energienenner nichtresonant bleiben, werden von der konventionellen Tetraedermethode in guter Übereinstimmung mit der verallgemeinerten beschrieben.

Dies bedeutet, daß zum einen die Energienenner doch einen wesentlichen Einfluß auf die spektrale Linienform der SHG-Suszeptibilität ausüben, und sich andererseits die einfache Tetraedermethode als zu ungenau zur Erfassung wesentlicher Übergänge, die mit ausgeprägten Peaks im Spektrum verbunden sind, erweist. Beide Resultate entsprechen unseren Erwartungen. Damit ist es offensichtlich notwendig, zur möglichst genauen Beschreibung der SHG-Suszeptibilität die VLTm zu verwenden.

# Kapitel 4

## Ergebnisse: Die dielektrische Funktion

### 4.1 Gruppe-IV-Halbleiter

Als Modellsubstanzen für unsere Untersuchungen einfacher und damit kubischer Systeme haben wir die IV-IV-Verbindungen Silizium (Si), Diamant (C) und den kubischen Polyp des Siliziumkarbid (3C-SiC) ausgewählt. Solange wir uns ausdrücklich auf kubisches SiC beschränken, verwenden wir die Bezeichnung „SiC“ anstatt „3C-SiC“. Die im ersten Teil (4.1) dieses Kapitels untersuchten Materialien kristallisieren alle in der Zinkblende-Struktur. Darüber hinaus gehören ihre elementaren Bestandteile zu derselben chemischen Hauptgruppe, weshalb diese Verbindungen ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen und sich somit gut für vergleichende Betrachtungen eignen.

#### 4.1.1 Elektronische Bandstruktur und dielektrische Funktion

Die dielektrische Funktion eines Nichtmetalls resultiert aus elektronischen Übergängen von besetzten Valenzbändern in leere Leitungsbänder. Dabei werden deren Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechend Gl. (2.31) durch die Matrixelemente des optischen Übergangsoperators beschrieben. Aufgrund der energieerhaltenden  $\delta$ -Funktion entspricht die Energiedifferenz zwischen zwei beteiligten Zuständen der energetischen Lage, an welcher der entsprechende Übergang zur spektralen Struktur des Imaginärteils der DF, also zur Absorption in einem definierten Spektralbereich, beiträgt. Die Größe des Beitrages wird durch den relativen Verlauf der beteiligten Bänder zueinander bestimmt. Besonders große Beiträge liefern die Übergänge an den Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone und an  $\vec{k}$ -Punkten mit nahezu parallelen Bändern; in diesen Fällen weist die in Abschnitt 2.3.6 definierte kombinierte Zustandsdichte kritische Punkte, sogenannte Van Hove-Singularitäten [H53], auf. Die Größe der fundamentalen Energielücke, also des Abstandes zwischen Valenz- und Leitungsbändern, definiert die Absorptionskante des Spektrums, diejenige Energie, bei der die kombinierte Zustandsdichte und bei nichtverschwindender Übergangswahrscheinlichkeit auch der Imaginärteil der DF erstmals von Null verschieden sind.

Zur Veranschaulichung dieser Zusammenhänge sind in Abb. 4.1 die Bandstruktur sowie der Imaginärteil der DF des SiC dargestellt und in beiden Bildern die wesentlichsten Übergänge sowie deren Beiträge zum Spektrum angegeben. Das kleinste direkte Gap des SiC gehört zu den Übergängen nahe des  $X$ -Punktes und beträgt 4.5 eV, bei dieser Energie finden wir dementsprechend auch im Imaginärteil der DF die ersten endlichen spek-

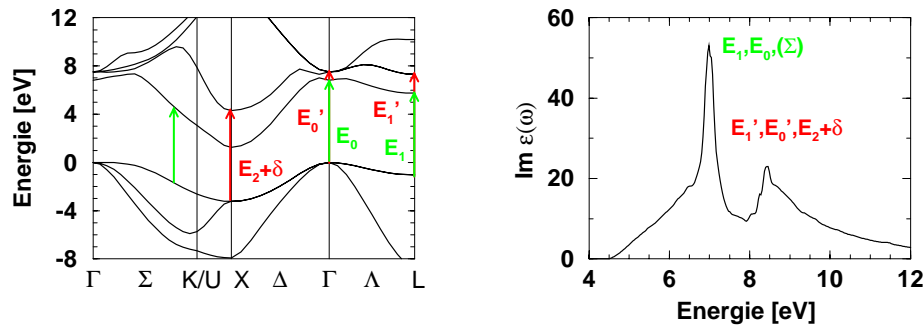


Abbildung 4.1: Zusammenhang zwischen elektronischer Bandstruktur und Imaginärteil der dielektrischen Funktion am Beispiel des SiC. Wesentliche optische Übergänge sind in die Bandstruktur eingetragen und ihre Beiträge dem Spektrum zugeordnet.

tralen Beiträge. Der Imaginärteil der DF des SiC zeigt eine Doppelpeakstruktur. Dabei wird der niederenergetische Peak im wesentlichen durch die Übergänge<sup>1</sup>  $E_0$  ( $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ ) und  $E_1$  ( $L_{3v} \rightarrow L_{1c}$ ) sowie durch solche auf der  $\Sigma$ -Geraden bestimmt, während der Übergang  $E_2$  ( $X_{5v} \rightarrow X_{1c}$ ) lediglich zur niederenergetischen Flanke dieses Peaks beiträgt. Der Hochenergie-Peak resultiert aus den Übergängen  $E'_0$  ( $\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{15c}$ ),  $E'_1$  ( $L_{3v} \rightarrow L_{1c}$ ) und  $E_2 + \delta$  ( $X_{5v} \rightarrow X_{3c}$ ).

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß der Imaginärteil der DF anderer tetraedrisch koordinierter Materialien völlig andere Linienformen aufweist. Die Spektren des Silizium und Diamant besitzen nur einen ausgeprägten Peak, den  $E_2$ -Peak (vgl. Abb. 4.5), während die Spektren der III-V-Halbleiter ähnlich dem des SiC eine Doppelpeakstruktur zeigen (vgl. Abb. D.1, Anhang D), darin aber im Gegensatz zur spektralen Intensitätsverteilung im Spektrum des SiC der niederenergetische  $E_1$ -Peak von deutlich geringerer Intensität ist als der hochenergetische  $E_2$ -Peak. Diese deutlichen Unterschiede sind z.T. auf die unterschiedliche Ionizität der Bindungen, z.T. auf die unterschiedlichen Elektronenstrukturen der Materialien zurückzuführen [YC96].

In Abb. 4.2 sind verschiedene Band-Band-Übergänge in jeweils einem bestimmten Valenzband-Leitungsband-Paar dargestellt. Hier wird noch deutlicher, was sich in Abb. 4.1 bereits andeutet: der Niederenergie-Peak wird vorwiegend durch Übergänge aus dem höchsten Valenzband ins niedrigste Leitungsband verursacht, während der Hochenergie-Peak aus Übergängen aus dem höchsten Valenzband ins zweitniedrigste Leitungsband resultiert. Offensichtlich tragen die Übergänge vom zweithöchsten Valenzband ins niedrigste Leitungsband hauptsächlich zur Senke zwischen den Hauptpeaks bei, während die Übergänge aus dem zweithöchsten Valenzband ins zweitniedrigste Leitungsband zum hochenergetischen Schwanz des Spektrums beitragen. Dabei beobachten wir eine drastische Intensitätsabnahme der Beiträge entsprechend der mit wachsendem energetischen Abstand der beteiligten Bänder abnehmenden Oszillatorstärken der Übergänge. Als Konsequenz dessen sind die Intensitäten aller weiteren Übergänge, an denen noch tiefere Valenz- bzw. noch höhere Leitungsbander beteiligt sind, noch geringer, so daß der Imaginärteil der DF durch die vier in Abb. 4.2 dargestellten Beiträge nahezu vollständig beschrieben wird.

<sup>1</sup>Wir bedienen uns bei der Bezeichnung der Übergänge der allgemein üblichen Notation, vgl. z.B. [YC96].

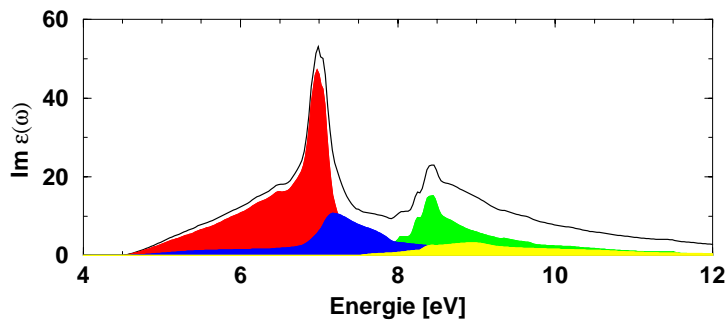


Abbildung 4.2: Beiträge einzelner Band-Band-Übergänge zum Imaginärteil der DF des SiC. Dargestellt sind die Übergänge zwischen oberstem Valenz- und unterstem Leitungsband (rot), oberstem Valenz- und zweitunterstem Leitungsband (grün), zweitoberstem Valenz- und unterstem Leitungsband (blau) sowie zweitoberstem Valenz- und zweitleitunterstem Leitungsband (gelb).

Unsere Interpretation der spektralen Strukturen bzw. der Linienform des Imaginärteils der DF im Hinblick auf die Bandstruktur befindet sich in guter Übereinstimmung zu denen anderer theoretischer Arbeiten [HF74, LE75, LS93].

#### 4.1.2 Eichinvarianz

Um den Einfluß der verwendeten Eichung auf die berechneten optischen Eigenschaften bzw. die numerische Erfüllung der Eichinvarianz zu untersuchen, wurde die dielektrische Funktion in drei verschiedenen Näherungen berechnet. In der transversalen Eichung erhalten wir die DF aus Gl. (2.31), wobei wir die Beiträge des nichtlokalen Potentials in Gl. (2.29) berücksichtigen (also den Geschwindigkeitsoperator als optischen Übergangsoperator verwenden) oder vernachlässigen (also den Impulsoperator verwenden) können. In der longitudinalen Eichung erhalten wir die DF aus Gl. (2.21) im optischen Grenzfall und unter Vernachlässigung der Lokalfeldkorrekturen. In Abb. 4.3 sind Real- und Imaginärteil der mittels dieser unterschiedlichen Vorgehensweisen gewonnenen DF am Beispiel des SiC dargestellt.

Vergleichen wir zunächst die unterschiedlichen Resultate der transversalen Eichung. Die Beiträge des nichtlokalen Potentials haben offensichtlich erheblichen Einfluß auf den optischen Übergangsoperator und auf die resultierende DF, wie aus Abb. 4.3 hervorgeht. Während das spektrale Verhalten von Real- und Imaginärteil der DF in beiden Fällen qualitativ gut übereinstimmt, ist die Intensität der DF mit nichtlokalen Beiträgen deutlich um 10-25% reduziert. Analoge Ergebnisse ergeben sich für Si und C. Hybertsen und Louie [HL87] fanden im statischen Grenzfall ( $\omega = 0$ ) ähnliche Resultate: sie bestimmten den Einfluß der nichtlokalen Anteile zu 5-10% (ebenfalls bei Si und C sowie Germanium). Die physikalische Ursache dieser Reduktion ist nicht völlig klar. Eigentlich wäre eine leichte Erhöhung der Intensität durch die nichtlokalen Beiträge zu erwarten, da letztere eine Verkleinerung der fundamentalen Energielücke bewirken. Für Galliumarsenid (GaAs) beobachten wir diesen Effekt tatsächlich. Im Vergleich zu den ausgebreiteten Elektronenzuständen des GaAs (bestehend aus Elementen der vierten Reihe des Periodensystems und demzufolge mit näherungsweise freien Elektronen) sind die Zustände der hier betrachteten Materialien (der zweiten und dritten Reihe des Periodensystems) stärker lokalisiert,

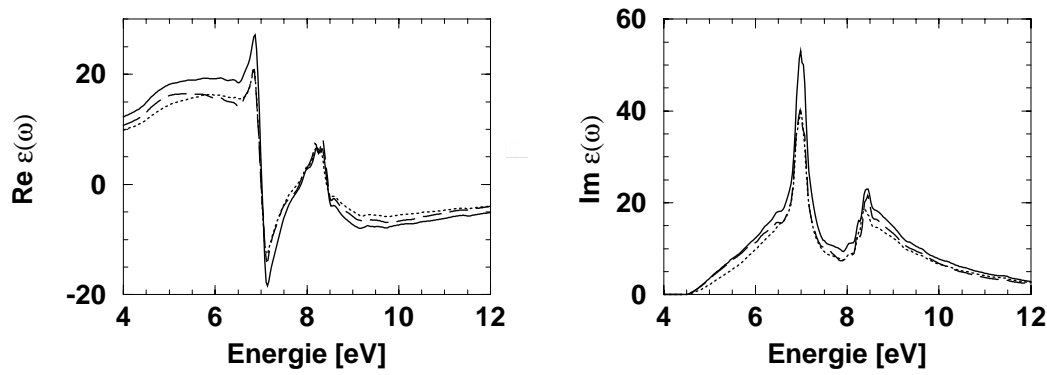


Abbildung 4.3: Real- und Imaginärteil der DF des SiC in Abhängigkeit von der verwendeten Eichung. Dargestellt sind Ergebnisse in transversaler Eichung ohne nichtlokale Anteile (durchgezogen), in transversaler Eichung mit nichtlokalen Anteilen (gepunktet) und in longitudinaler Eichung (gestrichelt).

was möglicherweise eine Ursache für den entgegengesetzten Einfluß der nichtlokalen Beiträge ist. Ein zusätzlicher Unterschied der betrachteten Materialien besteht im Einfluß der energetisch hochliegenden  $d$ -Zustände, die beim GaAs besetzt sind, jedoch nicht in den hier diskutierten Materialien. Diese Zustände sind von wesentlicher Bedeutung bei der Konstruktion der nichtlokalen Anteile der Pseudopotentiale (vgl. [SS94, KB82]). Es muß jedenfalls festgehalten werden, daß die Vernachlässigung der nichtlokalen Beiträge zum optischen Übergangoperator bei der Berechnung der DF zur deutlichen Überschätzung der spektralen Intensitäten und, daraus resultierend, der elektronischen dielektrischen Konstante führt und daher für quantitative Betrachtungen nicht zulässig ist.

Aus Abb. 4.3 geht hervor, daß die DF in guter Übereinstimmung in der transversalen Eichung mit nichtlokalen Beiträgen oder in der longitudinalen Eichung gewonnen werden kann. Es ergeben sich jedoch kleine Unterschiede, die im Imaginärteil vor allem energetisch unterhalb bzw. oberhalb der beiden Hauptpeaks auftreten. In der transversalen Eichung wird die DF im Vergleich zur longitudinalen Eichung geringfügig überschätzt. Genauer gesagt ist die Eichinvarianz geringfügig verletzt. Dieses Resultat wurde für SiC, Si und C gefunden. Die Ursache dieser Diskrepanz ist jedoch nicht physikalischer, sondern numerischer Natur. Zur Ableitung der DF in der transversalen Eichung haben wir die Relationen (2.27) verwendet. Diese besitzen jedoch nur Gültigkeit, wenn das zugrundeliegende System der Eigenfunktionen orthonormiert und vollständig ist. Aufgrund der numerischen Umsetzung der DFT-LDA kann das verwendete Eigenfunktionensystem aber immer nur endlich sein, womit diese physikalische Forderung nicht mehr erfüllt ist. Dieser Sachverhalt wurde ebenfalls durch Graf und Vogl [GV95] für eine Tight-Binding-Rechnung gezeigt. In unserem Fall benutzen wir eine endliche Basis ebener Wellen, deren Anzahl durch die Abschneidenergie  $E_{cut}$  begrenzt wird. Darüber hinaus beschränken wir zusätzlich die Anzahl der Leitungsbänder  $N_{cb}$  sowie die der  $\vec{k}$ -Punkte  $N_{\vec{k}}$ . Als Konsequenz dessen wird die Vollständigkeitsrelation  $\sum_{n,\vec{k}} |n\vec{k}\rangle \langle n\vec{k}| = \hat{1} + \hat{\Delta}(N_{cb}, N_{\vec{k}})$  nur noch unter Berücksichtigung einer nichtlokalen Funktion  $\hat{\Delta}(N_{cb}, N_{\vec{k}})$  erfüllt, welche für die Grenzübergänge  $N_{cb} \rightarrow \infty$  und  $N_{\vec{k}} \rightarrow \infty$  verschwindet.

In Abb. 4.4 ist der Einfluß der Eichung auf die aus der DF gewonnene Reflektivität bei senkrechter Inzidenz dargestellt. Deren spektrale Linienform wird in der transversa-

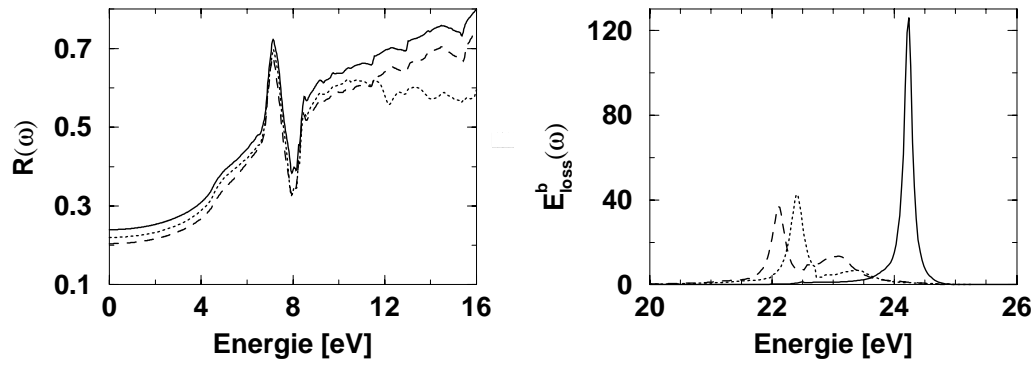


Abbildung 4.4: Reflektivität und Energieverlustfunktion des SiC in Abhängigkeit von der verwendeten Eichung. Dargestellt sind Ergebnisse in transversaler Eichung ohne nichtlokale Anteile (durchgezogen), in transversaler Eichung mit nichtlokalen Anteilen (gepunktet) und in longitudinaler Eichung (gestrichelt).

len Eichung bei Vernachlässigung der nichtlokalen Beiträge qualitativ gut wiedergegeben, während die Intensität um bis zu 20% überschätzt wird. Dabei zeigen sich im Spektrum der Reflektivität der Einfluß der nichtlokalen Anteile in der transversalen Eichung einerseits und der Einfluß der Endlichkeit der Basis auf die Eichinvarianz andererseits in Analogie zur DF vorwiegend unterhalb und oberhalb der Region der Hauptpeaks, d.h. vor allem für  $\hbar\omega \gtrsim 0$  sowie für hohe Energien (oberhalb 10 eV). Im statischen Grenzfall wird der Eichungseinfluß allein durch die Realteile vermittelt, da hier die Imaginärteile identisch verschwinden. Im hochenergetischen Bereich bleiben Real- und Imaginärteil der DF endlich, nehmen jedoch beide sehr kleine Werte an, so daß die resultierende Reflektivität hier bereits auf geringe eichungsbedingte Veränderungen in der Intensität der DF reagiert.

Die in Abb. 4.4 dargestellte Energieverlustfunktion (in Transmission) spiegelt den Eichungseinfluß nicht nur in der Intensität, sondern auch in der energetischen Position des Hauptpeaks wider. Diese wird durch den hochfrequenten Nulldurchgang des Realteils der DF bestimmt und entspricht der in Abschnitt 2.3.4 definierten Plasmafrequenz, welche entsprechend der Drude-Formel in Gl. (2.34) für SiC  $\hbar\omega_p = 23.6$  eV beträgt und durch unsere Berechnungen gut reproduziert wird. Auch die Energieverlustfunktion ist aufgrund der sehr kleinen Intensitäten von Real- und Imaginärteil der DF im Spektralbereich der Plasmafrequenz äußerst sensibel gegenüber geringfügigen Variationen der DF. Daher führen die Intensitätsunterschiede der DF in den verschiedenen Eichungen zu um mehr als 2 eV differierenden Werten der Plasmafrequenz, wie aus Abb. 4.4 ersichtlich ist. Darüber hinaus resultiert in der transversalen Eichung aus der Vernachlässigung der nichtlokalen Beiträge noch eine starke Erhöhung der Peak-Intensität. Im Hinblick auf die Sensibilität der Energieverlustfunktion bzw. der Plasmafrequenz ist die Übereinstimmung der Ergebnisse aus longitudinaler und transversaler Eichung (mit nichtlokalen Beiträgen) als sehr gut einzuschätzen, während die transversale Eichung ohne nichtlokale Anteile als nicht ausreichend angesehen werden kann, um vernünftige Ergebnisse zu erzielen.

### 4.1.3 Summenregeln

In Abschnitt 2.3.4 haben wir mit Gl. (2.34) die Oszillatorstärkensummenregel (OSR) eingeführt, deren Erfüllung wir im Rahmen der verschiedenen Eichungen und der beschrie-

benen numerischen Behandlung überprüfen wollen. Unter Verwendung des berechneten Spektrums des Imaginärteils der DF definieren wir eine effektive Plasmafrequenz durch

$$\left(\omega_p^{eff}\right)^2 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_{max}} d\omega \omega \operatorname{Im} \varepsilon(\omega),$$

wobei die Abschneidefrequenz  $\omega_{max}$  durch die Zahl der berücksichtigten Leitungsbänder, genauer durch den energetischen Abstand des obersten Leitungsbandes vom obersten Valenzband gegeben ist. Mit der totalen Oszillatorstärke, also dem Verhältnis  $(\omega_p^{eff}/\omega_p)^2$ , erhalten wir ein Maß für die Erfüllung der OSR.

Die berechneten totalen Oszillatorstärken sind für die verwendeten Eichungen und betrachteten Materialien in Tab. 4.1 angegeben. In der Regel sind die Werte kleiner als 1, d.h. die Plasmafrequenz wird unterschätzt und die OSR damit nicht erfüllt. Dabei bildet Si eine Ausnahme, was möglicherweise wiederum auf die stärkere Delokalisierung der Wellenfunktionen im Vergleich zu denen der Materialien auf C-Grundlage zurückzuführen ist. Die Nichterfüllung der OSR hat zwei Ursachen. Die erste besteht wieder in der Unvollständigkeit der verwendeten Basis infolge der Beschränkung der Parameter  $E_{cut}$ ,  $N_{cb}$  und  $N_{\vec{k}}$ . Der Einfluß dieser Parameter auf die Erfüllung der OSR ist erheblich, wie aus Spalte  $T(l)$  in Tab. 4.1 ersichtlich ist. Dabei kommt der Zahl der Leitungsbänder eine größere Bedeutung zu, da der hochenergetische Schwanz des Imaginärteils der DF mit größerem Gewicht in die OSR eingeht. Allerdings sind die in Tab. 4.1 angegebenen Werte bzgl. der Leitungsbänder nicht auskonvergiert, da die Berechnung der DF in der transversalen Eichung mit nichtlokalen Potentialen aus rechentechnischen Gründen mit mehr Leitungsbändern nicht möglich war, aus Konsistenzgründen aber Werte mit identischen Parametern verglichen werden müssen. Insbesondere die Ursache der Diskrepanz zwischen den Si-Werten bei Berücksichtigung der nichtlokalen Anteile konnte aus diesem Grund nicht geklärt werden.

Die zweite Ursache ist physikalischer Natur, sie tritt darüber hinaus nur bei Einbeziehung der nichtlokalen Beiträge auf. Das bedeutet, daß der Einfluß der nichtlokalen Beiträge proportional zur Differenz der mit und ohne Nichtlokalität berechneten totalen Oszillatorstärken ist. Berücksichtigen wir die nichtlokalen Potentiale explizit im optischen Übergangsoperator und gehen mit dem daraus resultierenden Imaginärteil der DF entsprechend Gl. (2.31) mit einem endlichen Wellenvektor  $\vec{q}$  und unter Beachtung von Rel. (2.27) in die OSR ein, erhalten wir

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \omega \operatorname{Im} \varepsilon(\vec{q}, \omega) = \omega_p^2 \left\{ 1 - \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \sum_{\alpha, \beta} \frac{q_\alpha q_\beta}{q^2} \frac{2m}{\hbar^2 \bar{n} V} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle v\vec{k} \left| [V_{nl}, r_\alpha]_- , r_\beta \right|_- \right| v\vec{k} \right\rangle \right\}, \quad (4.1)$$

wobei wir außerdem benutzt haben, daß die Diagonalmatrixelemente des Geschwindigkeitsoperators durch  $\frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon_v(\vec{k})$  ersetzt werden können und  $\sum_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} \epsilon_v(\vec{k}) = 0$  gilt. Das bedeutet, daß die OSR notwendig verletzt wird, wenn der Einteilchen-Hamiltonian explizit nichtlokale Beiträge enthält. Der zweite Term der rechten Seite von Gl. (4.1) stellt eine zusätzliche Oszillatorstärke dar, die durch die nichtlokalen Potentiale erzeugt wird, wenn der Hamiltonian des Systems durch effektive Einteilchen-Hamiltonian ersetzt wird, wie



Material	$N_{cb}/N_{\vec{k}}$	$\varepsilon_{\infty}$				$(\omega_p^{eff}/\omega_p)^2$		
		Exp.	$L$	$T(nl)$	$T(l)$	$L$	$T(nl)$	$T(l)$
Si	8/89	11.7	13.6	14.5	15.8	0.90	1.14	1.05
C	8/89	5.7	5.9	6.9	6.8	0.85	0.94	0.96
SiC	4/505	6.7	7.4	7.6	8.6	0.75	0.75	0.87

Tabelle 4.1: Dielektrische Konstante und totale Oszillatorstärke für verschiedene Beschreibungen des optischen Übergangsoperators.  $L$ : longitudinale Eichung,  $T(nl)$ : transversale Eichung (inclusive nichtlokaler Beiträge),  $T(l)$ : transversale Eichung (exclusive nichtlokaler Beiträge). Die Anzahl der Leitungsbänder  $N_{cb}$  und der  $\vec{k}$ -Punkte  $N_{\vec{k}}$  ist angegeben. Die experimentellen Daten wurden Ref. [LB82] entnommen.

es in unserem Fall durchgeführt wurde. In einer Reihe von Arbeiten [HL85, LA89, EF92] wurde bereits auf dieses Problem hingewiesen. Als möglichen Weg zur Beibehaltung einer Oszillatorstärkensummenregel schlugen Levine und Allan [LA89] die Definition einer effektiven Plasmafrequenz entsprechend der rechten Seite von Gl. (4.1) vor; diese entspricht auch (bis auf die numerische Abweichungen infolge der unvollständigen Basis) der von uns in Gl. (4.1) definierten.

Weiterhin sind in Tab. 4.1 die elektronischen dielektrischen Konstanten  $\varepsilon_{\infty} = \text{Re } \varepsilon(0)$  (DK) angegeben, die mittels der Abschirmungssummenregel (2.33) gewonnen wurden. Die Werte der DK in Tab. 4.1 spiegeln dieselbe Abhängigkeit von der speziellen Eichung wider, die bereits für die frequenzabhängige DF diskutiert wurde. Die größten Werte ergeben sich in der transversalen Eichung bei Vernachlässigung der nichtlokalen Beiträge, während wir die kleinsten im Falle der longitudinalen Eichung finden. Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen in der longitudinalen bzw. in der transversalen Eichung mit nichtlokalen Anteilen resultiert aus der Unvollständigkeit der verwendeten Basis. Die größeren Werte der DK bei Vernachlässigung der nichtlokalen Beiträge sind offensichtlich durch die Überschätzung der Oszillatorstärken im Imaginärteil der DF in dieser Näherung bedingt.

Die berechneten Werte der DK sind einheitlich größer als die experimentellen. Dieser Umstand resultiert im wesentlichen aus der Unterschätzung der fundamentalen Energielücke durch die verwendete DFT-LDA und stimmt mit den Ergebnissen anderer Arbeiten innerhalb dieses theoretischen Rahmens [SG93, LA89, HC93, CL94] überein.

#### 4.1.4 Vergleich mit Experimenten

In Abb. 4.5 sind die in der longitudinalen Eichung berechneten Spektren der DF und der Reflektivität für alle betrachteten Materialien mit experimentellen Daten [PE63, AS83, PA91, WO64, LP93, LS94, W66] verglichen. Zum besseren Vergleich wurden die theoretischen Spektren mittels der Werte  $\Delta = 0.47(0.40, 0.84)$  eV für Si(C, SiC) zu höheren Energien verschoben, wobei die Verschiebungen so gewählt wurden, daß die Nulldurchgänge der experimentellen und theoretischen Spektren der Realteile der DF übereinstimmen. Dieses Herangehen entspricht der Wahl eines Scissors-Operators zur Simulation von Vielteilcheneffekten. Tatsächlich wurden in anderen theoretischen Arbeiten [LA89, CL94] Scissors-Operatoren mit ähnlichen Werten gewählt, um die berechnete DK in Übereinstimmung mit dem Experiment zu bringen. Aus den Verschiebungen an sich ergibt sich sofort, daß die

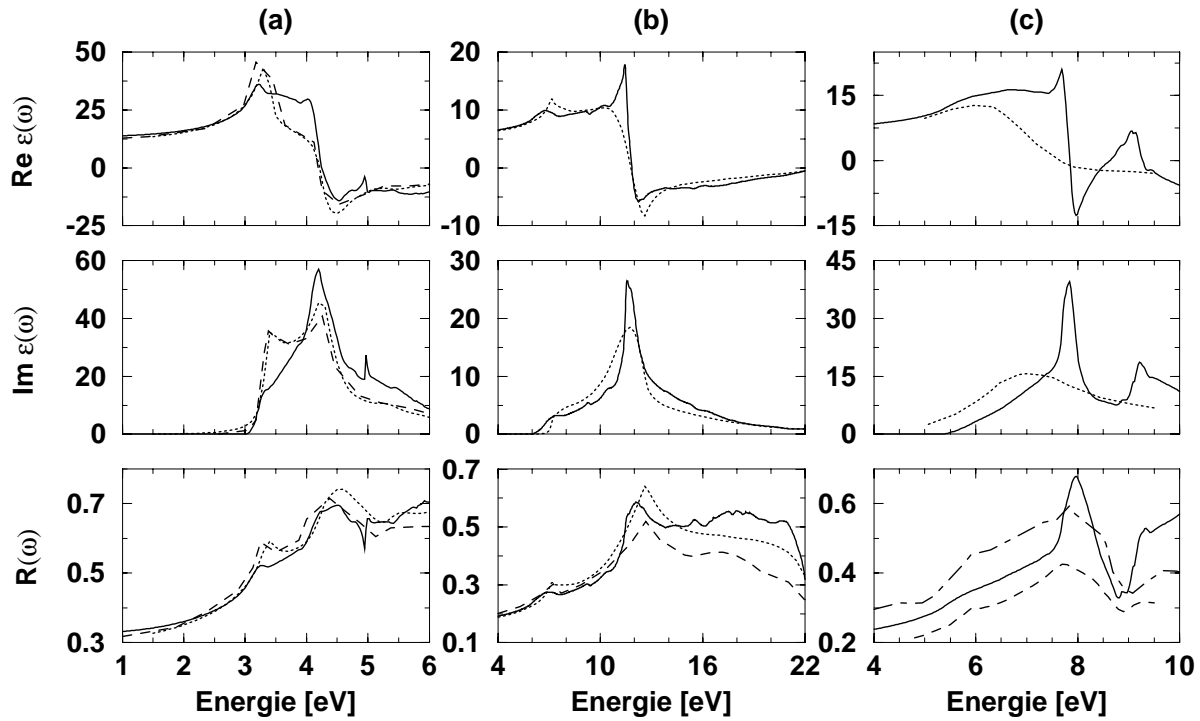


Abbildung 4.5: Real- und Imaginärteil der DF sowie Reflektivität für Si(a), C(b) und SiC(c). Die berechneten Ergebnisse (durchgezogen) werden mit experimentellen Daten verglichen (Si: gepunktet [PE63], gestrichelt [AS83]; C: gepunktet [PA91], gestrichelt [WO64]; SiC: gepunktet [LP93], gestrichelt [LS94], strich-punktiert [W66]).

energetische Lage der experimentellen Spektren durch unsere Rechnungen um eben diese Verschiebungen unterschätzt wird, was infolge der Verwendung der DFT-LDA zu erwarten war und mit den Ergebnissen anderer Arbeiten übereinstimmt [SG93, LA89, HC93, CL94].

Betrachten wir zunächst die dielektrische Funktion in Abb. 4.5. Während die Spektren des Imaginärteils für C sehr gut übereinstimmen, finden wir für Si nur eine befriedigende Übereinstimmung, zumal der  $E_1$ -Peak durch die Theorie nur als Schulter reproduziert wird. Im Fall des SiC ergibt sich nur eine sehr grobe Ähnlichkeit, das experimentelle Spektrum zeigt nur einen, stark verbreiterten Peak in der Nähe des theoretischen Niederenergie-Peaks. Dies ist wahrscheinlich auf eine zu geringe Probenqualität zurückzuführen. Als generelles Merkmal und in Übereinstimmung mit anderen theoretischen Arbeiten [WK81, EF92, HC93] finden wir, daß die Intensität der Hauptpeaks bei allen Materialien überschätzt wird, (woraus die bereits diskutierte Überschätzung der DK resultiert), insbesondere für SiC. Analoge Ergebnisse finden wir für die Spektren der Realteile.

Beim Vergleich unserer theoretischen mit experimentellen Spektren müssen wir in Betracht ziehen, daß wir Lebensdauererweiterungen, exzitonische Effekte sowie Einflüsse der lokalen Felder und von Austausch und Korrelation (vgl. Abschnitte 2.3.2 und 2.3.3) in der DF nicht explizit berücksichtigt haben. Von diesen Effekten erwarten wir vor allem Verbreiterungen, eine Verschiebung des Spektrums sowie Umverteilungen der Hauptpeak-Intensitäten relativ zueinander. Gavrilenko und Bechstedt [GB97] konnten zeigen, daß die Einbeziehung von Lokalfeldeffekten sowie von Austausch und Korrelation entsprechend Gl. (2.25) zur Verbreiterung der Hauptpeaks mit gleichzeitiger Intensitätsverringere-

rung führt. (Entsprechend erfolgt auch eine Annäherung der berechneten  $\epsilon_\infty$  an die experimentellen Werte.) Die Intensitäten der Hauptpeaks werden jedoch in Ref. [GB97] weiterhin überschätzt, wie auch in anderen entsprechenden Arbeiten [VM72, LC75]. Insbesondere die energetische Lage der Spektren zeigt sich von diesen Effekten unbeeinflusst. Darüber hinaus kann der für Si experimentell beobachtete  $E_1$ -Peak im Spektrum des Imaginärteils auch unter Einbeziehung von Lokalfeldeffekten und von Austausch und Korrelation in die DF gemäß Gl. (2.25) nicht reproduziert werden, d.h. die Schulterstruktur ändert ihren Charakter nicht. Genau genommen bewirkt die Berücksichtigung dieser Effekte eine quantitativ, aber nicht qualitativ bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Offenbar deutet alles darauf hin, daß zur Beseitigung dieser Diskrepanzen unbedingt die explizite Einbeziehung der Elektron-Loch-Wechselwirkung, also der exzitonischen Effekte, in die DF erforderlich ist. Davon erwarten wir nicht nur eine Verschiebung der Spektren des Imaginärteils zu geringeren Energien aufgrund der Exziton-Bindungsenergie, sondern z.B. auch eine vernünftige Beschreibung des  $E_1$ -Peaks im Si-Spektrum, welcher nach einer Arbeit von Hanke und Sham [HS79] wahrscheinlich auf die Coulomb-Überhöhung der Oszillatorstärken in der  $E_1$ -Region durch ein Sattelpunkt-Exziton am  $M_1$ -Punkt zurückzuführen ist.

Im Vergleich der berechneten mit den experimentellen Spektren der Reflektivität finden wir nahezu materialunabhängig eine gute Übereinstimmung, insbesondere im Hinblick auf die Variation der verschiedenen experimentellen Daten eines jeweiligen Materials. Lediglich im hochenergetischen Bereich der Spektren überschätzen wir die experimentellen Werte deutlich, was klar auf die Unterschätzung der gemessenen Realteile der DF in diesem spektralen Bereich zurückzuführen ist. Vor allem die niederenergetischen Bereiche sowie die Hauptpeaks der gemessenen Reflektivitätsspektren werden jedoch sehr gut reproduziert, auch der beobachtete  $E_1$ -Peak im Si-Spektrum wird deutlich weniger unterschätzt als im Imaginärteil der DF. Die Ursache dieser besseren Übereinstimmung liegt in der teilweisen Kompensation der Differenzen aus Real- und Imaginärteil der DF zu den experimentellen Spektren begründet.

Im Falle des SiC weicht nicht nur das berechnete Spektrum stärker von den gemessenen ab, auch die experimentellen Spektren untereinander variieren deutlich, was auf die recht starke Abhängigkeit der experimentellen Ergebnisse von den Meßbedingungen und insbesondere von der Probenqualität hinweist. Die experimentellen Schwankungen liegen mit 28-40% offenbar mindestens in der Größenordnung der numerischen Ungenauigkeiten, so daß quantitative Vergleiche unter Vorbehalt durchzuführen sind. Unter diesem Aspekt betrachtet ist die Übereinstimmung der berechneten Reflektivität für SiC mit den experimentellen Daten als sehr zufriedenstellend zu bewerten.

#### 4.1.5 Quasiteilchenkorrekturen

Die Berechnung optischer Eigenschaften im Rahmen der DFT-LDA verursacht, wie in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, ein prinzipielles Problem infolge der Interpretation der Kohn-Sham-Energien als elektronische Anregungsenergien, was sich in der Unterschätzung der elektronischen Übergangsenergien und insbesondere der fundamentalen Energielücke

ausdrückt. In den optischen Spektren findet diese Tatsache in einer Verschiebung der berechneten gegenüber den experimentellen Spektren zu kleineren Energien Ausdruck, was im vorangegangenen Abschnitt deutlich wurde. Einen Ausweg aus dieser Situation stellt die Berücksichtigung von Quasiteilchenkorrekturen (QTK) dar, mittels derer die KS-Energien zu elektronischen Anregungsenergien korrigiert werden können. Wir haben verschiedene Varianten dieser Korrekturen untersucht und verglichen, wobei wir an Abschnitt 2.3.5 anknüpfen.

Die Korrektur der KS-Energien kann einerseits mittels bandindex- und wellenvektor-abhängiger QTK  $\delta_n(\vec{k}) = \epsilon_n^{GW}(\vec{k}) - \epsilon_n^{KS}(\vec{k})$ , die im Rahmen der GW-Näherung zu gewinnen sind, erfolgen, andererseits können wir auch einen sogenannten Scheren- oder Scissors-Operator  $\delta$  entsprechend Ref. [GS88, LA89] verwenden. Im Gegensatz zu den  $\delta_n(\vec{k})$  bewirkt der Scissors-Operator eine starre Verschiebung der Leitungsbandenergien gegenüber den Valenzbandenergien<sup>2</sup>, was der Berücksichtigung von QTK, die unabhängig von Wellenvektoren und Bandindizes und somit identisch sind, entspricht. Wie wir aus Abschnitt 2.3.5 wissen, dürfen dabei nur diejenigen der in den Imaginärteil der DF eingehenden KS-Energien korrigiert werden, welche sich direkt aus der Greenschen Funktion ergeben (QTK(GF)). Wir wollen jedoch zum Vergleich auch die "naive" Korrektur aller KS-Energien (QTK(KS)) vorführen, um deren unphysikalische Wirkungsweise zu demonstrieren.

Die Ergebnisse der Berücksichtigung der verschiedenen Quasiteilchenkorrekturen in der DF sind in Abb. 4.6 für die betrachteten Materialien dargestellt. Betrachten wir zunächst den Einfluß der  $\delta_n(\vec{k})$  (obere Reihen). Die korrigierten Spektren sind für Si(C,SiC) um etwa  $\bar{\delta} = 0.95(2.65, 1.65)$  eV zu höheren Energien verschoben. Diese mittleren Verschiebungen wurden aus der Differenz der Nulldurchgänge der Realteile der DF in GWA und DFT-LDA ermittelt. Ihre Werte sind erheblich größer als diejenigen, welche wir benutzt haben, um die berechneten mit den experimentellen Spektren in Übereinklang zu bringen. Mit anderen Worten sind die korrigierten Spektren jetzt gegenüber den experimentellen deutlich zu höheren Energien verschoben, d.h. in der GWA überschätzen wir das experimentell beobachtete Gap und die Übergangsenergien etwa in derselben Größenordnung, wie wir sie innerhalb der DFT-LDA unterschätzen. Diese Überschätzung wird auch von anderen Autoren beobachtet [LA89, SG93, CL94], sie resultiert in sehr geringem Maße aus den verwendeten theoretischen Gitterkonstanten, die etwas kleiner als die experimentellen sind, und der Wahl der Pseudopotentiale gemäß Ref. [BH82]; im wesentlichen ist sie jedoch auf die Vernachlässigung der exzitonischen Effekte in der DF zurückzuführen, deren Einbeziehung sich damit erneut als wesentlich im Vergleich mit experimentellen Spektren herausstellt.

Die Linienformen von Real- und Imaginärteil der DF bleiben bei Berücksichtigung der QTK im wesentlichen unverändert, während sich die spektralen Intensitäten verringern, und zwar in Abhängigkeit davon, welche der KS-Energien korrigiert wurden. In der naiven Korrektur verkleinert sich die Intensität drastisch infolge des bei dieser Vorgehensweise auftretenden, unphysikalischen Renormierungsfaktors  $(\hbar\omega/(\hbar\omega + \bar{\delta}))^2$ . Im Gegensatz dazu verringert sich die spektrale Intensität bei korrekter Anwendung der QTK nur geringfügig;

<sup>2</sup>Von seiner Wirkungsweise, nämlich der starren Öffnung des Gaps ähnlich einer sich öffnenden Schere, rührt die Namensgebung für diesen Operator her.

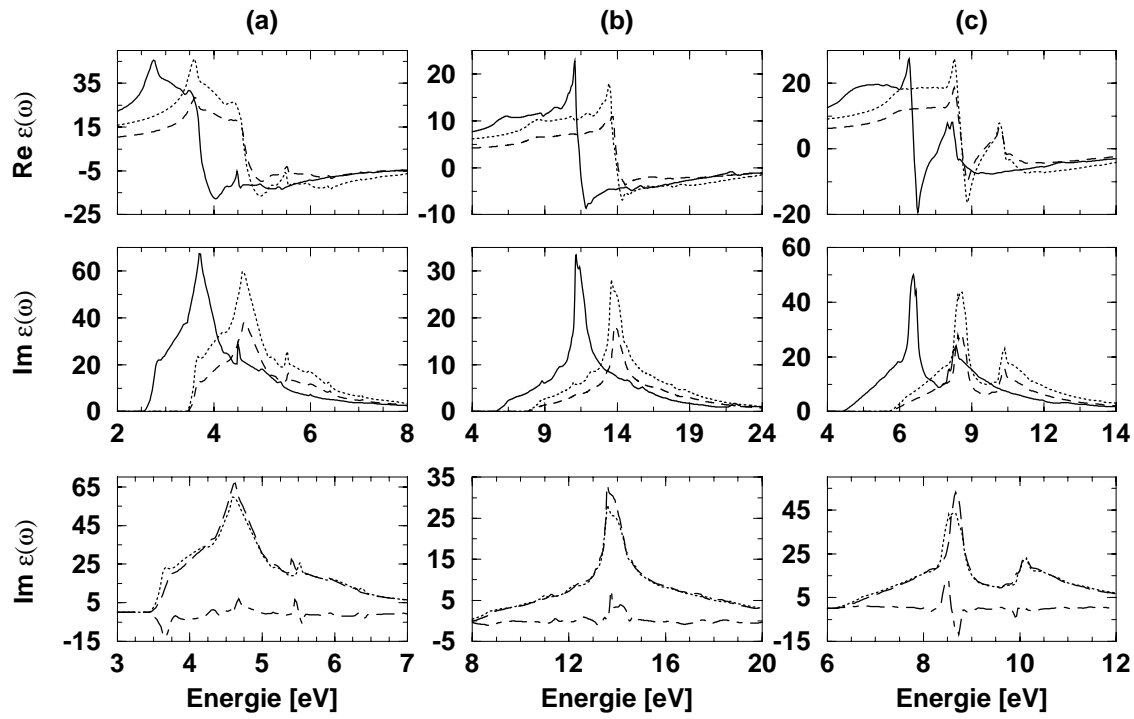


Abbildung 4.6: Quasiteilchenkorrekturen zur DF für Si(a), C(b) und SiC(c) im Vergleich zu DFT-LDA-Ergebnissen (durchgezogen). Verschiedene Herangehensweisen sind verglichen: "naive" Korrektur aller Energien (gestrichelt) bzw. Korrektur der Energien aus den Greenfunktionen (gepunktet) durch bandindex- und wellenvektorabhängige QTK. Unterste Reihe: Vergleich der bandindex- und wellenvektorabhängigen QTK (nur Greenfunktionen-Energien, gepunktet) mit der Anwendung eines Scissors-Operators (lang gestrichelt), sowie Differenz beider (strich-punktiert).

der korrigierte Imaginärteil der DF lässt sich durch  $\text{Im } \epsilon^{GW}(\omega) = \text{Im } \epsilon^{DFT}(\omega + \bar{\delta})$  näherungsweise aus dem DFT-LDA-Spektrum gewinnen, was auch mit den Ergebnissen von Del Sole und Girlanda [SG93] übereinstimmt. Die erhebliche Abweichung des Ergebnisses der naiven Korrektur vom korrekten Ergebnis demonstriert den offensichtlich unphysikalischen Charakter der ersteren Vorgehensweise.

Die gefundene Relation zur Beschreibung der korrigierten Spektren entspricht der Anwendung eines Scissors-Operators  $\delta \sim \bar{\delta}$ , d.h. möglicherweise können wir aufgrund der Ähnlichkeit der Ergebnisse auf die numerisch aufwendige Berechnung der  $\delta_n(\vec{k})$  verzichten und statt dessen einen geeigneten Scissors-Operator verwenden. Zum Vergleich sind in Abb. 4.6 (unten) die Imaginärteile der DF unter Berücksichtigung bandindex- und wellenvektorabhängiger QTK einerseits und eines Scissors-Operators andererseits verglichen, wobei die Werte  $\delta = 0.90(2.47, 1.68)$  eV für Si(C,SiC) so gewählt wurden, daß die Hauptpeaks der verglichenen Spektren der Imaginärteile möglichst gut übereinstimmen. Daraus ergibt sich tatsächlich auch eine weitestgehende Übereinstimmung der Spektren beider Varianten von QTK, abgesehen von der geringfügigen Differenz der Intensitäten der Hauptpeaks.

Wir haben dieses Ergebnis zwar erwartet, es ist jedoch nicht selbstverständlich. Einerseits wurde in verschiedenen Arbeiten [SK66, JW75, WK81] gezeigt, daß für geringfügig variierende Elektronendichten eine Ersetzung der  $\delta_n(\vec{k})$  durch starre Verschiebungen entsprechend  $\delta_c(\vec{k}) - \delta_v(\vec{k}) = \tilde{\delta} \cdot (\epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k}))$  möglich ist. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß

Material	$\varepsilon_\infty$				
	Exp.	DFT	QTK(GF)	QTK(KS)	Scissor
Si	11.7	15.8	13.5	8.7	13.1
C	5.7	6.8	5.6	3.9	5.5
SiC	6.7	8.5	7.3	5.1	7.1

Tabelle 4.2: Einfluß von QTK auf die DK, in transversaler Eichung ohne nichtlokale Beiträge. DFT: DFT-LDA-Werte, QTK(GF): Korrektur der Greenfunktionen-Energien (mittels bandindex- und wellenvektorabhängiger QTK), QTK(KS): Korrektur aller KS-Energien (ebenso). Scissor: Anwendung eines Scissors-Operators (auf die Greenfunktionen-Energien).

im Mittel der Einfluß der QTK auf die Übergangsenergien mit denselben wächst, welche in unserem Fall weitgehend erfüllt ist [WK95]. Andererseits haben wir die nicht unerhebliche Variation der berechneten  $\delta_n(\vec{k})$  bezüglich  $n$  und  $\vec{k}$  in Betracht zu ziehen, welche z.B. für die obersten Valenzbänder des SiC bei einer Variation des Wellenvektors vom Zentrum der Brillouinzone zu deren Grenzen etwa 0.6 eV beträgt. Offensichtlich existieren aber dem entgegenwirkende Einflüsse. Beispielsweise bewirkt die zueinander unterschiedliche Dispersion der Bänder in der Brillouinzone eine Glättung der QTK-induzierten Variation; einen analogen Einfluß üben die optischen Übergangsmatrixelemente aus. Das spricht dafür, daß wir tatsächlich anstelle der  $\delta_n(\vec{k})$  einen Scissors-Operator verwenden können.

In Abb. 4.6 sind zusammen mit den Spektren, die die bandindex- und wellenvektorabhängigen QTK bzw. den Scissors-Operator enthalten, ebenfalls die Differenzkurven dieser beiden Spektren dargestellt. Diese zeigen vorwiegend, aber nicht ausschließlich im spektralen Bereich des Hauptpeaks deutliche Beiträge, was Unterschiede der Spektren auch an den Flanken der Hauptpeaks anzeigt. In der Tat sind die Spektren, welche die  $\delta_n(\vec{k})$  berücksichtigen, gegenüber den mittels Scissors-Operator berechneten leicht verbreitert, d.h. die  $\delta_n(\vec{k})$  reduzieren nicht nur die Intensität der Hauptpeaks, sondern erhöhen auch die Intensität vor allem der niederenergetischen Flanke. Mit anderen Worten bewirken die  $\delta_n(\vec{k})$  eine Umverteilung der spektralen Gewichte bzgl. des gesamten Spektrums, der Scissors-Operator hingegen nicht. Darüber hinaus sind die Hauptpeaks in den verglichenen Spektren um leicht differierende Energien verschoben, was der Vergleich der gewählten Scissors-Operatoren  $\delta$  mit den mittleren QTK-Verschiebungen  $\bar{\delta}$  zeigt. Diese Unterschiede machen deutlich, daß der Einfluß von bandindex- und wellenvektorabhängigen QTK auf die DF der hier untersuchten Materialien nicht vollständig durch die Verwendung eines Scissors-Operators beschreibbar ist. Zur Reproduktion der wesentlichen Merkmale der spektralen Linienform ist die Scissors-Näherung jedoch völlig ausreichend, insbesondere solange exzitonische Effekte vernachlässigt werden.

Folgt man Baroni und Resta [BR86], welche die dielektrische Konstante als Grundzustandseigenschaft interpretieren, ist die Berücksichtigung von QTK in den DFT-LDA-Ergebnissen der DK eigentlich nicht sinnvoll. In unserem Falle ist es jedoch notwendig, dem Anregungsaspekt ausdrücklich Rechnung zu tragen, da wir die DK aus der Abschirmungssummenregel und somit explizit aus dem Anregungsspektrum gewinnen.

Der Einfluß der verschiedenen QTK auf die DK ist in Tab. 4.2 veranschaulicht. Die

Berücksichtigung von QTK führt prinzipiell zu kleineren Werten von  $\varepsilon_\infty$ . Die naive Korrektur bewirkt eine drastische Reduktion um etwa 40%. Die daraus resultierende Unterschätzung der experimentellen Werte korrespondiert mit der starken Renormalisierung der Oszillatorstärken der Imaginärteile und weist nochmals auf den unphysikalischen Charakter dieser Vorgehensweise hin. Bei korrekter Anwendung der  $\delta_n(\vec{k})$  beträgt die Reduktion der DFT-LDA-Werte etwa 15%, damit ergeben sich geringfügig größere Werte  $\varepsilon_\infty$  als in der Scissors-Näherung, was aus der  $\delta_n(\vec{k})$ -bedingten Verbreiterung der Spektren resultiert. Der vernachlässigbare Unterschied von etwa 2% zwischen diesen beiden Ergebnissen spricht für eine ersatzweise Verwendung der Scissors-Näherung zur Berechnung der DK. Bei beiden Vorgehensweisen werden die experimentellen Werte allerdings immer noch überschätzt, was als erneuter Hinweis auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung exzitonischer Effekte in der DF gewertet werden muß.

## 4.2 Polytypen des Siliziumkarbid

Bisher haben wir am Beispiel kubischer Halbleiter Erfahrungen in der Berechnung der frequenzabhängigen DF und davon abgeleiteter Größen gewonnen. Diese werden wir nun auf hexagonale Polytypen des SiC anwenden. Neben den grundlegenden Fragen, die uns bisher beschäftigt haben, untersuchen wir an den Polytypen den Einfluß von Anisotropie und Hexagonalität auf die optischen Eigenschaften, wobei wir zum Vergleich auch den kubischen Polytyp betrachten. Auf die Struktur der betrachteten Polytypen wird in Anhang C näher eingegangen. Hier soll nur bemerkt werden, daß sich die Polytypen im wesentlichen parallel zur Stapelachse, der  $c$ -Achse, durch die unterschiedliche Stapelung der Si-C-Doppelschichten unterscheiden, nicht aber innerhalb der zur  $c$ -Achse senkrechten Ebenen. Wir erwarten, diesen geometrischen Sachverhalt in den optischen Eigenschaften wiederzufinden.

Zur Berechnung der unabhängigen Komponenten  $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{zz}$  (Parallelkomponente,  $z \parallel c$ ) und  $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$  (Senkrechtkomponente,  $x, y \perp c$ ) des dielektrischen Tensors entsprechend Tab. 3.2 aus den Gln. (2.31) bzw. (2.32) verwenden wir die transversale Eichung unter Berücksichtigung der nichtlokalen Potentiale zum optischen Übergangsoperator gemäß Gl. (2.29). Die explizite Einbeziehung der Nichtlokalitäten stellt eine wesentliche qualitative Verbesserung gegenüber anderen Arbeiten auf diesem Gebiet dar, vgl. z.B. [LP92].

### 4.2.1 Zustandsdichten

Zunächst betrachten wir die Zustandsdichten der Polytypen, bevor wir deren optische Eigenschaften untersuchen. In Abb. 4.7 sind die Einteilchen-Zustandsdichten (DOS) und die kombinierten Zustandsdichten (JDOS) der Polytypen dargestellt. Offensichtlich bestehen jeweils zwischen den DOS und zwischen den JDOS der verschiedenen Polytypen weitgehende Ähnlichkeiten sowohl hinsichtlich der Peakstruktur als auch hinsichtlich der energetischen Lage einzelner Strukturen.

Die geringen Unterschiede in den Spektren der DOS betreffen im wesentlichen drei Merkmale: die Doppelpeakstruktur unterhalb des ionischen Gaps (bei  $-6 \dots -9$  eV), die Aus-

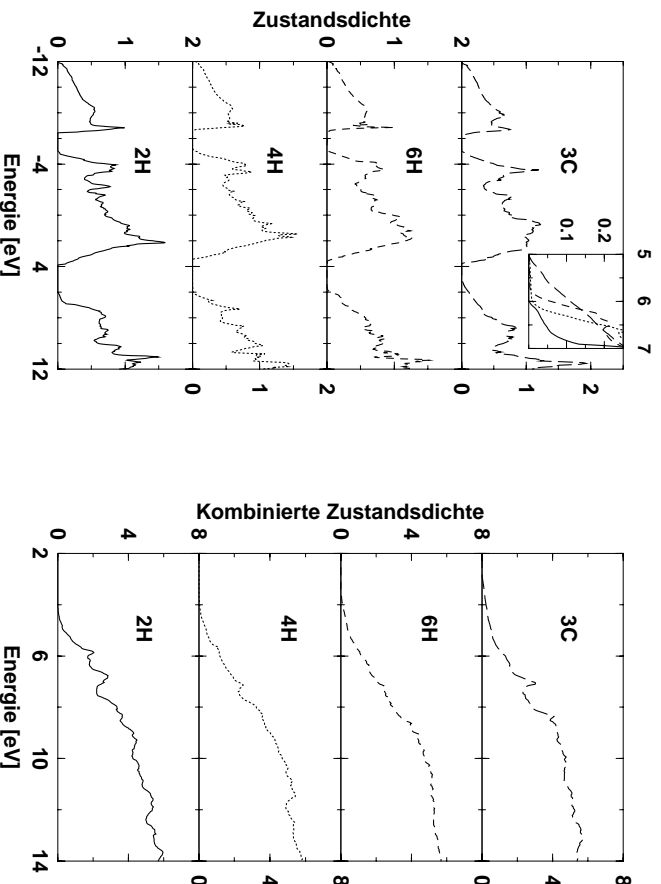


Abbildung 4.7: Einteilchen-Zustandsdichte und kombinierte Zustandsdichte der Polytypen (in Anzahl pro eV und Volumen der 2H-Elementarzelle). Die Spektren sind hier und im folgenden in der Reihenfolge der Hexagonalität der Polytypen geordnet. Der Inset zeigt die niederenergetische Flanke der Leitungsbänder.

prägung der spektralen (Fein-)Struktur und den Anstieg der Leitungsbandunterkante (bei 5...6 eV). Während der höherenergetische Peak der bezeichneten Doppelppeakstruktur nahezu poltypunabhängig ist, zeigt der andere eine Verbreiterungstendenz mit zunehmender Anzahl  $n$  der Si-C-Doppelschichten in der Elementarzelle der Polytypen. In ähnlicher Weise zeigt das gesamte Spektrum mit wachsendem  $n$  zunehmend verbreiterte Strukturen. Beide Effekte sind auf die zunehmende Bänderfaltung mit steigendem  $n$  zurückzuführen. Die am stärksten ausgeprägten Peaks der oberen Valenzbänder (bei -4 bzw. 3 eV) zeigen jedoch ein völlig anderes Verhalten: beide Peaks variieren in Abhängigkeit von der Hexagonalität der Polytypen. In analoger Weise wird die Leitungsbandunterkante (siehe Inset) beeinflusst: die Breite des Bereiches von ihrem Einsetzen bis zum ersten lokalen Maximum wächst mit zunehmender Hexagonalität. Andererseits variiert die Steilheit ihres Anstieges jedoch mit der Zellengröße, nicht mit der Hexagonalität.

Insbesondere am Beispiel der Leitungsbandunterkante tritt ein für die Eigenschaften der SiC-Polytypen grundlegender Effekt zutage: es existieren zwei verschiedene Einflüsse auf die DOS, welche im gegenseitigen Wechselspiel die spezifischen Eigenschaften des jeweiligen Polytyps bedingen. Einerseits bewirkt die Hexagonalität eine Kristallfeld-bedingte Aufspaltung der Bänder, was sich allgemein in Abweichungen vom kubischen Verhalten ausdrückt, andererseits verursacht die Zellengröße  $nH$  mit zunehmender Anzahl  $n$  der Si-C-Doppelschichten eine verstärkte Faltung der Bänder in die hexagonale Brillouinzone, wodurch aufgrund der geringfügig variierenden Dispersion dieser Bänder [KW94, WK95] eine Verbreiterung der Peaks bzw. eine Ausschmierung oder Glättung des gesamten Spektrums auftritt. Sowohl die Kristallfeldaufspaltung als auch der Bandfaltungseffekt werden in den Bandstrukturen der Polytypen (in Anhang C) offensichtlich. Beide Effekte setzen sich natürlich über die kombinierte Zustandsdichte in den optischen Eigenschaften fort,



wo wir sie wieder als grundlegende Einflüsse feststellen werden.

Die kombinierte Zustandsdichte spiegelt deutlich die spezifischen Aspekte der Einteilchen-Zustandsdichte wider, namentlich die Einflüsse von Hexagonalität und Zellengröße. Mit zunehmender Hexagonalität verkürzen sich deren niederenergetische Flanken, das Verhalten der Leitungsbandunterkanten der DOS reflektierend. Analog dazu wächst das kleinste direkte Gap mit der Hexagonalität, es beträgt 3.0(3.2, 3.5, 3.9) eV für die Polytypen 3C(6H, 4H, 2H)<sup>3</sup>. Der Einfluß der Zellengröße wird in der JDOS im energetischen Bereich um 6...8 eV offensichtlich, die in diesem spektralen Bereich im 2H- und 3C-Spektrum ausgeprägte Struktur glättet sich mit wachsendem  $n$ . Insbesondere diese deutlichen Effekte erwarten wir auch in den Komponenten des dielektrischen Tensors zu beobachten.

#### 4.2.2 Einfluß des Polytypismus auf den dielektrischen Tensor

In Abb. 4.8 sind die beiden unabhängigen Komponenten des dielektrischen Tensors (DT) für senkrecht und parallel zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht und für alle Polytypen dargestellt. In den Spektren der Imaginärteile wird sofort ersichtlich, daß der Einfluß des Polytypismus auf die Parallelkomponenten  $\varepsilon_{zz}$  ( $\parallel$ -Komponente) sehr viel stärker als auf die Senkrechtkomponenten  $\varepsilon_{xx}$ <sup>4</sup> ( $\perp$ -Komponente) ist. Während die Spektren der  $\perp$ -Komponente aller Polytypen eine ähnliche Doppelpeakstruktur aufweisen, zeigen diejenigen der  $\parallel$ -Komponente schon in ihrer grundlegenden Linienform erhebliche Unterschiede. Dieses Ergebnis resultiert natürlich aus der atomaren Struktur der Polytypen, genauer aus der polytypabhängigen Stapelung der identischen Si-C-Doppelschichten parallel zur  $c$ -Achse, und bestätigt völlig unsere Erwartungen. Die z.T. erheblichen Differenzen (vor allem an den Absorptionskanten bei 4 eV sowie im Bereich um 6...9 eV der Doppelpeakstruktur des 3C) zwischen den Komponenten jeweils eines hexagonalen Polytyps bringen die symmetriebedingte Anisotropie des Materials deutlich zum Ausdruck. Diese Unterschiede resultieren ausschließlich aus der Variation der optischen Übergangsmatrixelemente, da beide Komponenten auf derselben Bandstruktur und JDOS basieren. Während auch die Intensitätsabnahme an den hochenergetischen Flanken der Imaginärteile vollständig durch die (verschwindenden) Matrixelemente verursacht wird, spiegelt das Verschwinden der spektralen Beiträge unterhalb von 4 eV klar den Einfluß der JDOS wider.

Wir wollen kurz auf die Spektren der Imaginärteile beider Komponenten näher eingehen. Die Doppelpeakstruktur der  $\perp$ -Komponente ist für 3C und 2H besonders ausgeprägt, während für 4H und 6H eine Verbreiterung der Hauptpeaks, verbunden mit einer zunehmenden Ausschmierung der dazwischenliegenden Senke auftritt. Der Charakter der Doppelpeakstruktur bleibt grundlegend bestehen, nimmt aber mit zunehmender Zellengröße ab, was klar auf den Bandfaltungseffekt als Ursache hinweist. Darüber hinaus wird aus der polytypabhängigen Variation der  $\perp$ -Komponente offensichtlich, daß Veränderungen

<sup>3</sup>Diese kleinste direkte Energielücke für 3C stellt jedoch nur ein quasidirektes Gap dar, das aus der Faltung verschiedener  $\vec{k}$ -Punkte ( $X$  sowie ein Punkt auf der  $\Gamma X$ -Geraden) der  $fcc$ -BZ in die hexagonale BZ resultiert, aber keine endliche Übergangswahrscheinlichkeit besitzt. Die niedrigsten Übergänge treten bei 4.5 eV auf.

<sup>4</sup>Aufgrund der Gleichheit der Komponenten  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$  verwenden wir zur Bezeichnung der Senkrechtkomponente im folgenden ausschließlich  $\varepsilon_{xx}$ .

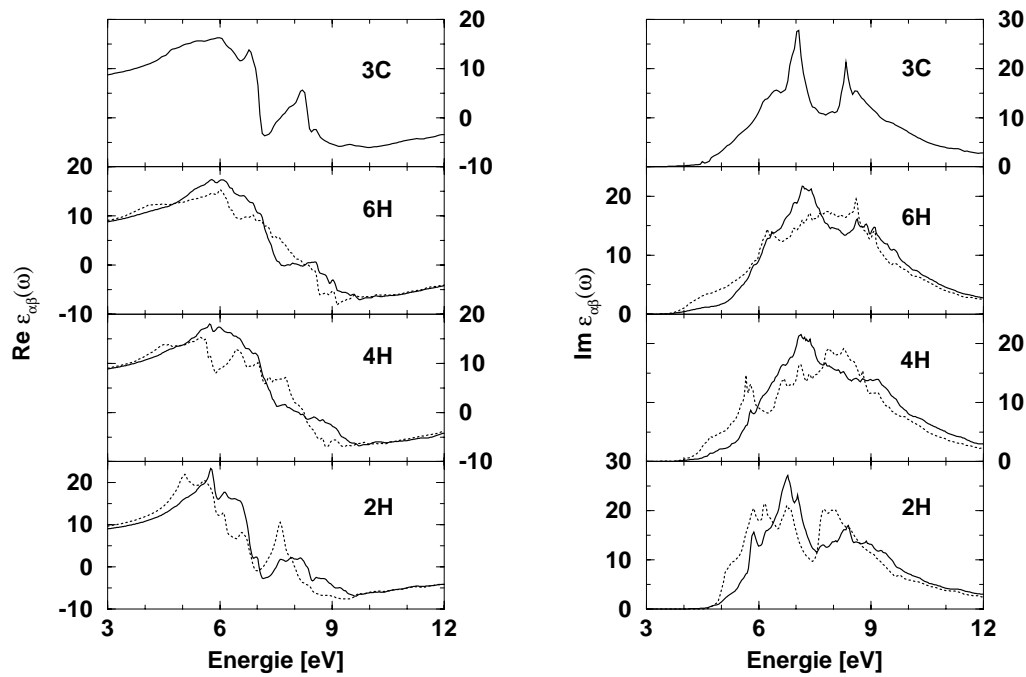


Abbildung 4.8: Real- und Imaginärteil des DT der Polytypen. Dargestellt sind die Komponenten für parallel (gepunktet) und senkrecht (durchgezogen) zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht.

in der atomaren Struktur des SiC parallel zur Stapelrichtung auch Einfluß auf die optischen Eigenschaften innerhalb der dazu senkrechten (identischen) Ebenen besitzen.

Die stärkeren polytypbedingten Variationen der  $\parallel$ -Komponente kommen schon in den unterschiedlichen spektralen Linienformen zum Ausdruck und sind durch beide Effekte, Hexagonalität und Zellengröße, beeinflusst. Der im 3C-Spektrum ausgeprägte Niederenergie-Peak zerfällt mit zunehmender Hexagonalität in kleinere Peaks, verbunden mit einer deutlichen Intensitätsreduktion und leichten Verschiebung der resultierenden Gesamtstruktur zu niedrigeren Energien. Der Hochenergie-Peak des 3C-Spektrums hingegen verbreitert sich mit zunehmender Zellengröße und gewinnt dabei an Intensität. Als Resultat dessen beobachten wir mit der Zellengröße eine Umverteilung der spektralen Intensitäten von niedrigeren zu höheren Energien, was im völligen Gegensatz zum Verhalten der  $\perp$ -Komponente steht.

Die Tatsache, daß die Spektren beider Komponenten keinen stetigen Übergang mit der Hexagonalität (von 2H zu 3C) oder mit der Zellengröße (von 2H zu 6H) zeigen, spiegelt das ausgeprägte Wechselspiel beider Einflüsse auf die Spektren wider. Damit werden auch die Erwartungen, die wir aufgrund der Zustandsdichten an die Spektren des DT hatten, bestätigt. Im übrigen besteht zwischen unseren Spektren und den Ergebnissen anderer Arbeiten [LP92, LL97] eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Spektren der Realteile ergeben völlig analoge Resultate. Entsprechend der Doppelpeakstruktur des Imaginärteils im kubischen Fall weist der korrespondierende Realteil zwei deutliche Oszillationen auf und besitzt drei Nulldurchgänge. Dieser Charakter verschwindet in den Spektren der  $\perp$ -Komponente mit zunehmender Zellengröße, während sich der Einfluß der Hexagonalität in der zunehmenden spektralen Differenzierung der Spektren der  $\parallel$ -Komponente ausdrückt.

Polytyp Hexagonalität	2H 100 %		4H 50 %		6H 33 %		3C 0 %
	$\epsilon_{\infty}^{zz}$	$\epsilon_{\infty}^{xx}$	$\epsilon_{\infty}^{zz}$	$\epsilon_{\infty}^{xx}$	$\epsilon_{\infty}^{zz}$	$\epsilon_{\infty}^{xx}$	$\epsilon_{\infty}$
hier	8.02	7.64	7.61	7.54	7.49	7.48	7.33
Ref. [KB96] (Theo.)	7.28	6.88	7.17	6.95	7.24	7.02	7.02
Ref. [CL94] (Theo.)	7.32	6.91	7.20	6.96	7.24	7.00	6.95
Ref. [LB82] (Exp.)	6.84	6.51	6.78	6.56	6.68	6.52	6.52
Ref. [G84] (Exp.)	–	–	6.70	6.50	6.55	6.50	6.38

Tabelle 4.3: Tensor der dielektrischen Konstanten der Polytypen im Vergleich mit anderen theoretischen (Theo.) und experimentellen (Exp.) Daten.

Die in Tab. 4.3 dargestellten dielektrischen Konstanten  $\epsilon_{\infty}^{zz/xx} = \text{Re} \epsilon^{zz/xx}(0)$  reflektieren analog den Spektren der Imaginärteile die richtungsabhängigen Unterschiede der atomaren Struktur: die DK der  $\perp$ -Komponente variieren weniger als die der  $\parallel$ -Komponente. Polytypunabhängig ergeben sich aus der Anisotropie der hexagonalen Polytypen für die Parallel-DK größere Werte als für die Senkrecht-DK. Darüber hinaus erweist sich die Hexagonalität eindeutig als der wesentliche Einfluß im Verhalten der DK beider Komponenten: sowohl die Werte der DK nehmen mit sinkender Hexagonalität ab als auch die Differenz zwischen den Komponenten eines Polytyps sinkt mit derselben und verschwindet natürlich für 3C<sup>5</sup>. Dabei ist die Abhängigkeit der DK und deren Differenz mit der Hexagonalität nicht linear, eher parabolisch. Die generelle Abnahme der DK korrespondiert im übrigen mit dem Verhalten der ebenfalls mit der Hexagonalität abnehmenden fundamentalen Gaps, was im Hinblick auf die Abschirmungssummenregel plausibel ist.

Daraus ergeben sich praktische Schlußfolgerungen für die Anwendung des SiC zur Wellenleitung. Die Effizienz eines Wellenleiters steigt mit der Brechzahldifferenz der verschiedenen Schichten, daher ist die Verwendung der Polytypen 2H und 3C aufgrund des maximalen Brechzahlunterschiedes angezeigt, wobei die Wellenleitung sinnvollerweise parallel zur Stapelrichtung der Si-C-Doppelschichten erfolgt.

Die DK sind in Tab. 4.3 mit Ergebnissen anderer theoretischer [CL94, KB96] und experimenteller [LB82, G84] Arbeiten verglichen. Die von uns berechneten DK sind generell etwas größer als die anderen theoretischen Werte, was aus der Verwendung unterschiedlicher Rechenmethoden resultiert<sup>6</sup>. Hinsichtlich der generellen Trends der DK bzgl. Polytyp und Komponenten herrscht jedoch völlige Übereinstimmung der Resultate aller theoretischer Arbeiten, und darüber hinaus mit den experimentellen Ergebnissen.

### 4.2.3 Analyse der Absorptionsspektren

Eine genaue Zuordnung der Peaks in den Spektren des Imaginärteils des DT zu einzelnen Übergängen, wie sie in Abschnitt 4.1.1 für den kubischen Polytyp angegeben wurde, ist

<sup>5</sup>Die Differenz der hier angegebenen DK für 3C zu derjenigen in Tab. 4.1 resultiert aus der unvollständigen Konvergenz im letzteren Fall. Die Gründe dafür wurden in Abschnitt 4.1.3 erläutert.

<sup>6</sup>Wir berechnen die DK aus der Abschirmungssummenregel, in den zitierten Arbeiten werden sie aber im statischen Grenzfall und unter Verwendung spezieller  $\vec{k}$ -Punkte berechnet; zudem werden in allen Arbeiten unterschiedliche Pseudopotentiale verwendet.

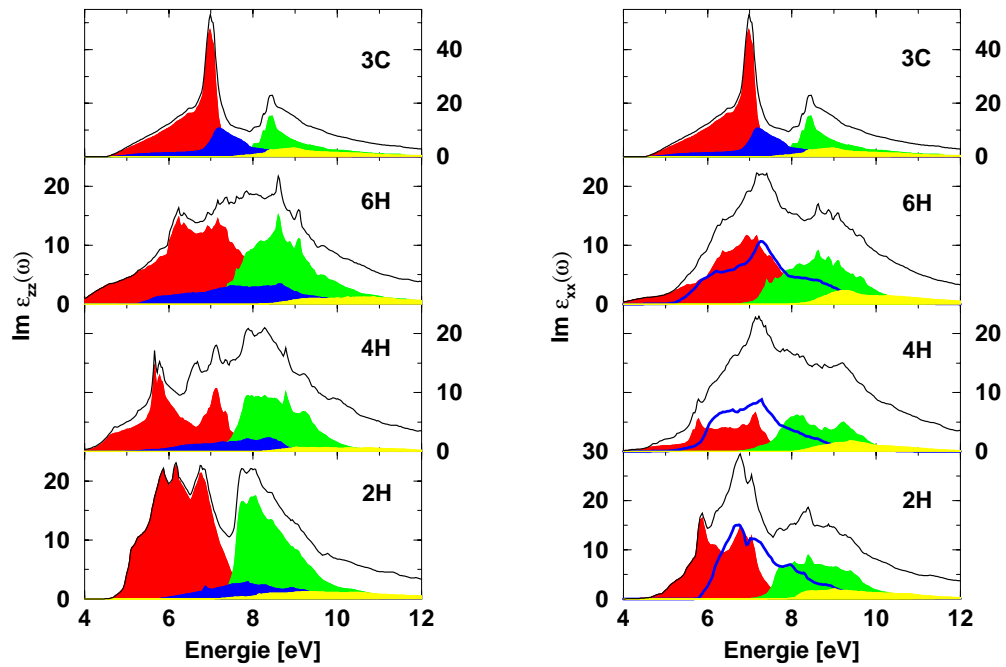


Abbildung 4.9: Beiträge einzelner Band-Band-Übergänge zum Imaginärteil (schwarz) des DT für parallel und senkrecht zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht. Dargestellt sind Übergänge aus einer Gruppe von  $n$  Valenzbändern in eine Gruppe von  $n$  Leitungsbandern für den jeweiligen  $nH$ -Polytyp. Übergänge: höchste  $n$  Valenzbänder zu niedrigsten  $n$  Leitungsbandern (rot), höchste  $n$  Valenzbänder zu zweitniedrigsten  $n$  Leitungsbandern (grün), zweithöchste  $n$  Valenzbänder zu niedrigsten  $n$  Leitungsbandern (blau), zweithöchste  $n$  Valenzbänder zu zweitniedrigsten  $n$  Leitungsbandern (gelb).

für die hexagonalen Polytypen aufgrund der weitaus größeren Anzahl von Bändern erheblich komplizierter. Daher werden wir beispielhaft nur eine, charakteristische Struktur untersuchen: die niederenergetische Flanke der Imaginärteile, welche dem Einsetzen der Absorption entspricht. Die Intensität dieser Flanke ist in den Spektren der  $\parallel$ -Komponente gegenüber denen der  $\perp$ -Komponente generell erhöht, was übereinstimmend auch in anderen Arbeiten [HF74, LP92, LL97] gefunden wird. Für 2H resultiert diese Erhöhung hauptsächlich aus den Übergängen<sup>7</sup>  $\Gamma_{6v} \rightarrow \Gamma_{1c}$  und  $K_{2v} \rightarrow K_{2c}$  bei 5.1 bzw. 6.1 eV. Für 4H führt die Intensitätserhöhung zur Herausbildung der Schulterstruktur bei 5.8 eV (in der  $\perp$ -Komponente) zu einem ausgeprägten Peak (in der  $\parallel$ -Komponente), woran die Übergänge  $\Gamma_{6v} \rightarrow \Gamma_{1c}$  (5.5 eV),  $K_{2v} \rightarrow K_{2c}$  (5.75 eV),  $H_{3v} \rightarrow H_{3c}$  (5.68 eV) sowie  $A_{5,6v} \rightarrow A_{1,3c}$  (5.91 eV) beteiligt sind. Die für 6H beobachtete langgezogene niederenergetische Flanke mit ihrem charakteristischen stufenförmigen Einsetzen bei etwa 4 eV kann im wesentlichen auf die Übergänge  $L_{1,2,3,4v} \rightarrow L_{1,3c}$  zurückgeführt werden (vgl. [LP92]), wobei insbesondere der Übergang  $L_{4v} \rightarrow L_{1c}$  eine große Oszillatorstärke besitzt.

In Analogie zur Analyse der Beiträge einzelner Band-Band-Übergänge zum Spektrum des Imaginärteils des 3C-SiC in Abschnitt 4.1.1 wollen wir eine ebensolche Analyse für die hexagonalen Polytypen durchführen. Dazu unterteilen wir die Bänder des  $nH$ -Polytyps in Gruppen von jeweils  $n$  Bändern und erhalten analog zum 3C-SiC für die hexagonalen Polytypen je vier Gruppen von Valenz- und Leitungsbandern, wobei die Gruppen 1,2,3,4 ener-

<sup>7</sup>Vgl. Bandstrukturen in Anhang C.

getisch aufsteigend geordnet sind. Die Analyse der Spektren beider Tensorkomponenten bzgl. der Übergänge zwischen jeweils zwei dieser Gruppen ist in Abb. 4.9 dargestellt.

Die Spektren beider Komponenten werden vor allem durch Übergänge aus den  $n$  obersten Valenzbändern geprägt, da diese die größten Oszillatorstärken besitzen. Die Übergänge in die  $n$  untersten Leitungsbänder ( $v4n \rightarrow c1n$ ) tragen wesentlich zu den niederenergetischen Peaks (bis 7.5 eV) und diejenigen in die  $n$  zweituntersten Leitungsbänder ( $v4n \rightarrow c2n$ ) zu den höherenergetischen Peaks (ab 7.5 eV) bei. Dabei ist die Intensität der Beiträge zur  $\parallel$ -Komponente deutlich größer als zur  $\perp$ -Komponente, was die starke Polarisierung der obersten Valenzbänder in der Ebene senkrecht zur  $c$ -Achse (d.h. den hohen  $p_{xy}$ -Anteil der Wellenfunktionen am  $\Gamma$ -Punkt) aufgrund der Hexagonalitäts-bedingten Kristallfeldaufspaltung der Bänder reflektiert. Dementsprechend tragen mit steigender Hexagonalität die Übergänge  $v3n \rightarrow c1n$  aus den zweithöchsten Valenzbändern, welche  $p_z$ -Charakter besitzen, wesentlich zur  $\perp$ -Komponente, aber nur geringfügig zur  $\parallel$ -Komponente bei. Das relativ gleichbleibende Verhältnis der Beiträge der Übergänge  $v4n \rightarrow c1n$  und  $v3n \rightarrow c1n$  zu denen der Übergänge  $v4n \rightarrow c2n$  bewirkt die in der  $\perp$ -Komponente für alle Polytypen beobachtete Doppelpeakstruktur, deren Ausschmierung mit wachsender Zellengröße vor allem durch die Übergänge  $v3n \rightarrow c1n$  bedingt wird. Die ebenfalls mit wachsender Zellengröße beobachtete spektrale Umverteilung der Intensitäten von niedrigeren zu höheren Energien in der  $\parallel$ -Komponente resultiert im wesentlichen aus den starken  $v4n \rightarrow c2n$ -Übergängen. Die Übergänge  $v3n \rightarrow c2n$  tragen in beiden Komponenten vorwiegend zum hochenergetischen Schwanz bei. Auch für die hexagonalen Polytypen werden wie im kubischen Fall die Linienformen der Spektren beider Komponenten durch diese vier diskutierten Übergänge bereits relativ vollständig beschrieben.

Mit dieser Analyse der Beiträge der Band-Band-Übergänge auch für hexagonale Polytypen können wir die polytypbedingten Veränderungen der Linienform der Absorption relativ klar auf die jeweiligen Veränderungen einzelner Beiträge zurückführen. Dabei zeigt sich über die Polarisationsabhängigkeit der Beiträge einzelner Übergänge deutlich auch der Einfluß der Materialanisotropie auf die Spektren. Eine ähnliche, wenngleich weniger detaillierte Analyse wurde in guter Übereinstimmung mit unseren Interpretationen von Lambrecht et al. [LL97] angegeben.

#### 4.2.4 Abgeleitete Größen

In diesem Abschnitt gehen wir der Frage nach, in welcher Weise sich die bereits diskutierten Einflüsse des Polytypismus aus den Zustandsdichten und dem DT in die daraus abgeleiteten Größen fortsetzen. Dazu sind in Abb. 4.10 die Spektren der Reflektivität und der Energieverlustfunktion in Transmission dargestellt.

Offensichtlich beeinflussen Anisotropie, Hexagonalität und Zellengröße die Spektren der Reflektivität in derselben Weise, wie schon für den DT diskutiert. Besonders deutlich sind die stärkeren Variationen der Spektren der  $\parallel$ -Komponente gegenüber denen der  $\perp$ -Komponente und auch die grundlegend übereinstimmenden Linienformen der  $\perp$ -Komponente sowie deren Glättung mit zunehmender Bänderfaltung. Im spektralen Bereich oberhalb von 10 eV verschwinden die verschiedenen Einflüsse in den Spektren im

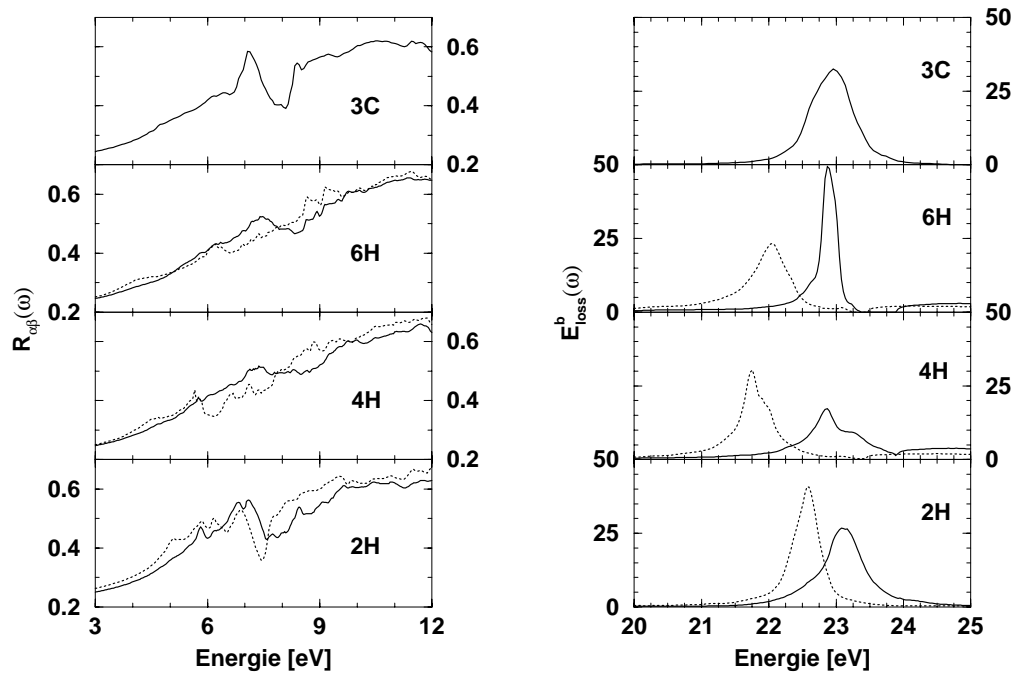


Abbildung 4.10: Parallel- (gepunktet) und Senkrechtkomponente (durchgezogen) der Reflektivität und der Energieverlustfunktion in Transmission der Polytypen.

wesentlichen, von geringfügigen Unterschieden der absoluten Werte abgesehen, und das Drude-Verhalten beginnt sich zu entfalten. Allgemein beobachten wir in den Reflektivitäten einen generellen Wechsel spektraler Bereiche, in denen die Spektren eher durch die Realteile (0...6 eV) oder durch die Imaginärteile (6...9 eV) dominiert werden.

Obgleich die Energieverlustfunktion die empfindlichste der berechneten Größen darstellt, spiegelt auch sie deutlich den Einfluß des Polytypismus wider. Dies wird insbesondere an den Plasmafrequenzen in Tab. 4.4, also an der energetischen Lage ihrer Hauptpeaks deutlich, obwohl wir in diesem spektralen Bereich in den Spektren des dielektrischen Tensors keine wesentlichen Unterschiede, d.h. keinen Einfluß von Anisotropie, Hexagonalität oder Zellengröße mehr beobachten. Die richtungsabhängige Variation der atomaren Struktur reflektierend sind die Plasmafrequenzen der  $\perp$ -Komponente nahezu polytypunabhängig, während sie für die  $\parallel$ -Komponente deutlich variieren, und zwar sowohl in Reflexion als auch in Transmission. Darüber hinaus finden wir eine gute Übereinstimmung

Polytyp	$E_{loss}$ (Trans.)		$E_{loss}$ (Refl.)	
	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$
2H	22.6	23.1	17.7	18.4
4H	21.8	22.9	17.1	18.3
6H	22.1 (22.1)	22.9	17.0	18.2
3C	23.0 (22.1)		17.9	
a-SiC	-		(18.4)	

Tabelle 4.4: Plasmafrequenzen der Polytypen aus der Energieverlustfunktion in Transmission und Reflexion und für unterschiedliche Orientierung der Kristalle zum Teilchenstrahl. Experimentelle Werte in Transmission [B71] bzw. Reflexion [KP97] sind in Klammern angegeben.

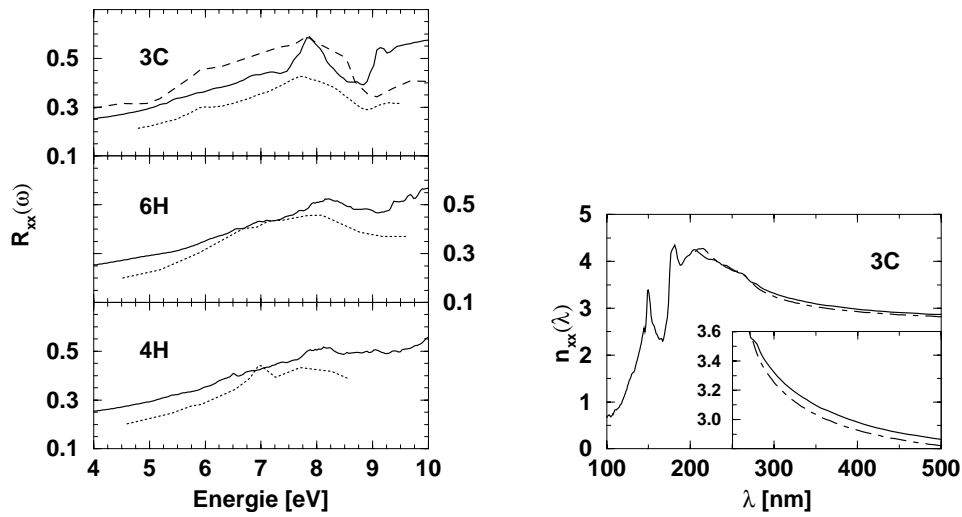


Abbildung 4.11: Vergleich der berechneten Ergebnisse (durchgezogen) mit experimentellen Daten: Reflektivität der Polytypen für senkrecht zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht sowie Brechungsindex für 3C. Die experimentellen Werte wurden aus [LS94] (gepunktet), [W66] (gestrichelt) bzw. [KH95] (strich-punktiert) entnommen.

der berechneten Plasmafrequenzen mit den experimentellen Werten aus Ref. [B71, KP97]. Das Verhalten der Plasmafrequenzen suggeriert die Möglichkeit, SiC-Polytypen mittels Energieverlustspektroskopie (EELS) und Ausbreitungsrichtung der Elektronen relativ zur Kristallorientierung anhand der Plasmafrequenz zu identifizieren.

#### 4.2.5 Vergleich mit Experimenten

In Abb. 4.11 sind Spektren der Reflektivität der  $\perp$ -Komponente mit experimentellen Spektren aus Ref. [LS94, W66] verglichen<sup>8</sup>, wobei die berechneten Spektren polytypunabhängig um 0.75 eV zu höheren Energien verschoben wurden. Offensichtlich werden die wesentlichen spektralen Strukturen der experimentellen Spektren sehr gut durch die Theorie reproduziert. Dies gilt insbesondere und polytypunabhängig für den Peak bei 8 eV, welcher aus dem hochenergetischen Peak der Doppelpeakstruktur im Imaginärteil des DT resultiert. Diese Struktur ist in Theorie und Experiment am ausgeprägtesten für 3C, und für 4H und 6H deutlich verbreitert. Die Intensitäten der experimentellen Spektren aus Ref. [LS94] werden durch unsere Rechnungen leicht überschätzt, ein Effekt, der uns bereits von den kubischen Halbleitern her bekannt ist und z.T. auf die von uns verwendeten Näherungen, z.T. auf Meßbedingungen oder Probenqualität zurückzuführen ist. Insbesondere für den kubischen Polytyp wird die quantitative Überschätzung der Intensitäten bereits durch das zweite experimentelle Spektrum [W66] relativiert. Insgesamt können wir eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment bzgl. der Reflektivität konstatieren.

Darüber hinaus ist in Abb. 4.11 der wellenlängenabhängige Brechungsindex für den 3C-Polytyp mit experimentellen Daten [KH95] verglichen. Dabei ergibt sich über den gesamten Wellenlängenbereich eine sehr gute Übereinstimmung, insbesondere auch hinsichtlich

<sup>8</sup>Für den 2H-Polytyp liegen bisher keinerlei experimentelle Ergebnisse vor.

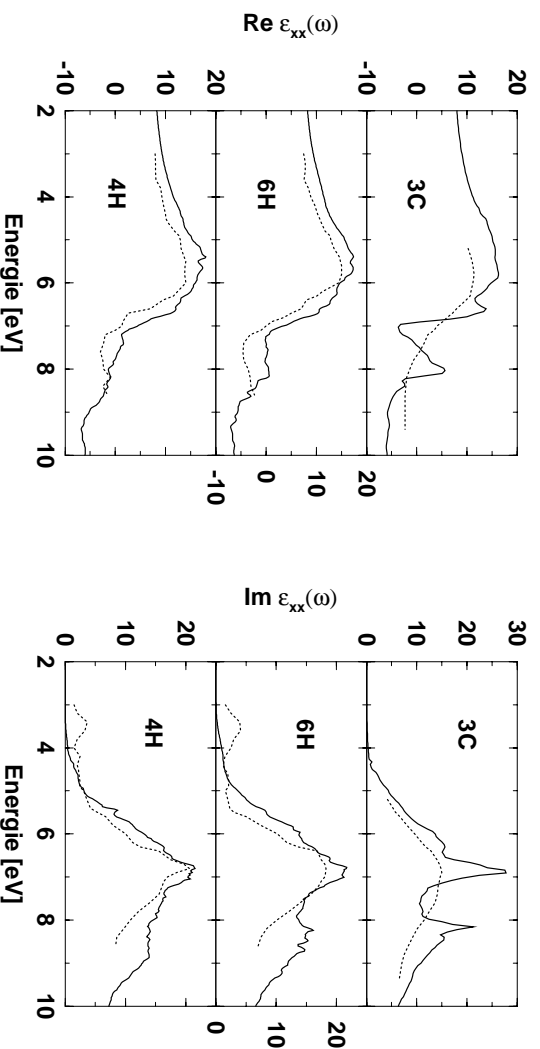


Abbildung 4.12: Vergleich von Real- und Imaginärteil des DT (durchgezogen) mit experimentellen Daten [CJ97]: dargestellt sind die Senkrechtkomponenten verschiedener Polytypen.

der spektralen Intensitäten. Dieser Vergleich soll vordergründig weitere Messungen an hexagonalen Polytypen motivieren.

Kürzlich veröffentlichte, mittels UV-Ellipsometrie [CJ97] gewonnene Daten gestatten den direkten, in Abb. 4.12 dargestellten Vergleich der berechneten mit experimentellen Spektren der  $\perp$ -Komponente des DT. Die berechneten Spektren sind dabei um 0.17(0.33, 0.39) eV für 3C(4H, 6H) zu niedrigeren Energien verschoben. Die Spektren der Polytypen 4H und 6H werden durch unsere Rechnungen sehr gut reproduziert, während die experimentellen 3C-Spektren eher grob die zugrundeliegende Linienform der berechneten Spektren wiedergeben. Diese Diskrepanz führen wir aufgrund der auffällig breiten und glatten Linienformen der 3C-Spektren auf eine zu geringe Probenqualität zurück, insbesondere im Vergleich mit den Meßergebnissen der anderen Polytypen. Während in den Imaginärteilen des DT die Niederenergie-Peaks der Doppelppeakstruktur in Theorie und Experiment sehr gut übereinstimmen, werden die Hochenergie-Peaks für keinen der Polytypen experimentell beobachtet. Trotzdem finden wir auch für die Realteile der Polytypen 4H und 6H eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, was darauf hinweist, daß unsere Beschreibung der Imaginärteile auch im höherenergetischen Bereich vernünftig ist. Die experimentellen Intensitäten werden durch die Rechnungen in geringerem Umfang als im Fall der Reflektivität überschätzt. Darüber hinaus werden für 4H und 6H im Imaginärteil bei etwa 3.5 eV Strukturen gemessen, die theoretisch weder durch den DT noch durch die kombinierte Zustandsdichte bestätigt werden. Möglicherweise können diese spektralen Beiträge durch Leitungsbandübergänge infolge einer n-Dotierung der Proben erklärt werden, wie vor kurzen von Lambrecht et al. [LL98] vorgeschlagen wurde. In einer n-Dotierung könnte auch die Ursache für die ungewöhnliche Verschiebung der experimentellen gegenüber den berechneten Spektren zu geringeren Energien liegen.

Eine weitere grundlegende Bestätigung unserer Ergebnisse ergibt sich aus dem Vergleich der berechneten dielektrischen Konstanten in Tab. 4.3 mit experimentellen Daten. Die experimentellen DK spiegeln deutlich die von uns gefundenen Trends wider: zum einen wer-



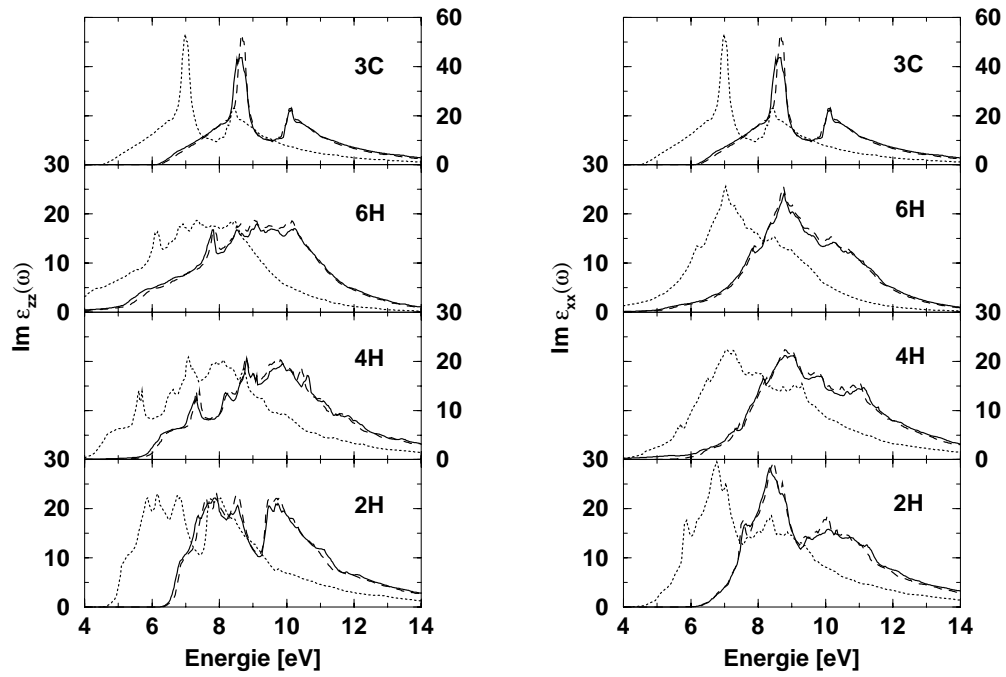


Abbildung 4.13: Imaginärteil des DT der Polytypen für parallel und senkrecht zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht. Dargestellt sind Ergebnisse der DFT-LDA (gepunktet) und der DFT-LDA mit QTK in GWA (durchgezogen) bzw. mittels Scissors-Operator (gestrichelt).

den für die  $\parallel$ -Komponente generell größere Werte als für die  $\perp$ -Komponente angegeben, zum anderen bestätigen die Experimente die berechnete Abnahme sowohl der Konstanten als auch deren Differenz zwischen den Komponenten mit sinkender Hexagonalität. Die Werte der experimentellen DK werden durch unsere Rechnungen erwartungsgemäß etwas überschätzt, was zum einen die Überschätzung der experimentellen Spektren widerspiegelt und zum anderen, wie schon für die kubischen Materialien diskutiert, aus der Vernachlässigung von Lokalfeldeffekten, Austausch und Korrelation und der Exzitonen in der Berechnung des DT resultiert.

#### 4.2.6 Quasiteilchenkorrekturen

Um dem in der DFT-LDA nicht berücksichtigten Anregungsaspekt gerecht zu werden, wurden Quasiteilchenkorrekturen in die Komponenten des DT einbezogen, wobei wieder einerseits bandindex- und wellenvektorabhängige QTK und andererseits ein Scissors-Operator verwendet wurden. Die DFT-LDA-Spektren des Imaginärteils des DT sind mit den QTK enthaltenden Spektren in Abb. 4.13 verglichen<sup>9</sup>. Dabei wurden die Scissors-Operatoren erneut so gewählt, daß die Hauptpeaks der resultierenden Spektren möglichst gut mit denen der bandindex- und wellenvektorabhängige QTK enthaltenden Spektren übereinstimmen.

Der wesentlichste Effekt der QTK besteht erwartungsgemäß in einer Verschiebung der Spektren der Imaginärteile zu höheren Energien, welche sowohl vom Polytyp als auch

<sup>9</sup>Aus rechentechnischen Gründen konnten die QTK für die hexagonalen Polytypen nur für eine geringere Anzahl an Leitungsbändern berechnet werden, so daß sich die in Abb. 4.13 dargestellten Spektren in DFT-LDA konvergenzbedingt etwas von denen in Abb. 4.8 unterscheiden.

Polytyp	2H		4H		6H		3C
	$zz$	$xx$	$zz$	$xx$	$zz$	$xx$	
$\delta[\text{eV}]$	1.74	1.68	1.71	1.74	1.71	1.71	1.68
$\Delta\hbar\omega_p[\text{eV}]$	1.43	1.30	1.38	1.06	1.55	1.33	1.20
$\varepsilon_\infty^{GW}$	7.33	7.05	6.93	6.91	6.89	6.23	7.19
$\varepsilon_\infty^\delta$	7.26	7.01	6.88	6.65	6.82	6.22	7.13

Tabelle 4.5: Einfluß der QTK auf verschiedene Konstanten der Polytypen. Angegeben sind die Werte des verwendeten Scissors-Operators  $\delta$ , die resultierende Verschiebung der Plasmafrequenz  $\Delta\hbar\omega_p$  sowie die dielektrische Konstante  $\varepsilon_\infty^{GW}$  in GWA und  $\varepsilon_\infty^\delta$  in Scissors-Näherung.

von der Komponente unabhängig ist (vgl. Tab. 4.5): die mittlere Abweichung der Werte liegt mit 0.03 eV unter der Genauigkeit der QTK von 0.1 eV und ist also vernachlässigbar. Weiterhin ist durch den Einfluß der bandindex- und wellenvektorabhängigen QTK eine leichte Verringerung der Peakintensitäten zu beobachten, die sich im Vergleich mit den Spektren in der Scissors-Näherung als geringfügig und ebenfalls unabhängig von Polytyp und Komponente herausstellt. Wie für den kubischen Polytyp besteht auch für die hexagonalen Polytypen weitgehende Übereinstimmung zwischen den Spektren der Scissors-Näherung und jenen, welche bandindex- und wellenvektorabhängige QTK enthalten. Die Spektren in GWA sind gegenüber denen in Scissors-Näherung leicht verbreitert, was sich in der Intensitätsabnahme der Hauptpeaks und zunehmenden spektralen Gewichten an den hoch- und niederenergetischen Flanken ausdrückt. Auch dieser Effekt ist unabhängig von Polytyp und Komponente. Genau genommen bedeutet das, daß die DFT-LDA-bedingten Verfälschungen der elektronischen und optischen Eigenschaften sowie deren Korrektur durch die Berücksichtigung von QTK zumindest im Falle des SiC offensichtlich unabhängig von der konkreten atomaren Struktur des jeweiligen Polytyps und von der jeweils betrachteten Polarisationsrichtung des Lichtes sind.

In Tab. 4.5 sind neben den Werten  $\delta$  der Scissors-Operatoren auch die aus der Berücksichtigung von QTK in GWA resultierenden Verschiebungen  $\Delta\hbar\omega_p$  der Plasmafrequenzen (aus der Energieverlustfunktion in Transmission) sowie die dielektrischen Konstanten  $\varepsilon_\infty^{GW}$  und  $\varepsilon_\infty^\delta$  angegeben. Die Plasmafrequenzen werden durch die QTK erwartungsgemäß zu höheren Energien verschoben, wobei die Verschiebungen im Mittel um nur 0.15 eV variieren, was in Anbetracht der Empfindlichkeit der Energieverlustfunktion ein hervorragendes Ergebnis darstellt. Die Werte der dielektrischen Konstanten werden in Analogie zum kubischen Fall durch den Einfluß der QTK ebenfalls deutlich verringert. Die Reduktion beträgt für alle hexagonalen Polytypen komponentenunabhängig etwa 10% in der GWA und etwa 12% in der Scissors-Näherung.

Die experimentellen Werte der DK in Tab. 4.3 werden in der GWA deutlich besser reproduziert, aber noch immer etwas überschätzt, was mit unseren Ergebnissen für die kubischen Materialien übereinstimmt. Analog dazu liegen die GWA-Spektren der Imaginärteile des DT im Vergleich mit den experimentellen Spektren jetzt bei zu hohen Energien. Erneut ergeben sich die aus den bandindex- und wellenvektorabhängigen QTK resultierenden mittleren Verschiebungen der Spektren mit  $\bar{\delta} \approx 1.7$  eV als deutlich größer als die

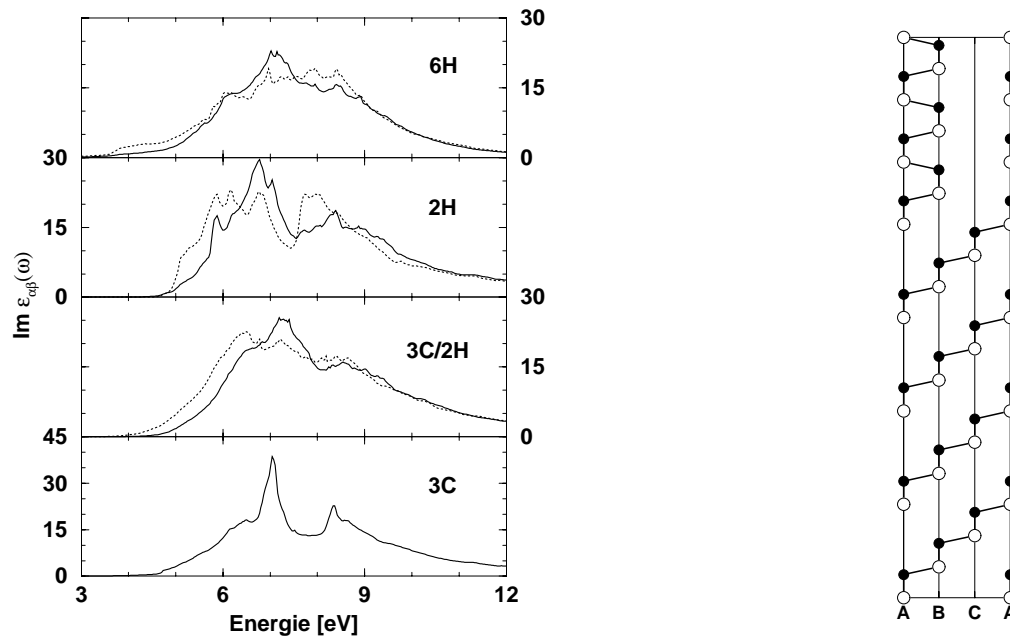


Abbildung 4.14: Imaginärteil der Komponenten des DT der Heterostruktur 3C/2H für parallel (gepunktet) und senkrecht (durchgezogen) zur  $c$ -Achse polarisiertes Licht im Vergleich mit den Spektren anderer Polytypen; sowie Kettenstruktur der Elementarzelle des  $(3C)_4(2H)_3$ -Supergitters der Heterostruktur.

Verschiebung von 0.75 eV, welche in Abb. 4.12 die DFT-LDA-Spektren (der Reflektivität) mit den experimentellen in Übereinstimmung bringen. Wir betonen nochmals, daß die Überschätzung der Übergangsenergien in der GWA in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten steht [LA89, SG93, CL94] und darauf hinweist, daß allein die Berücksichtigung von QTK im DT die wesentlichen Unterschiede zum Experiment nicht grundlegend beseitigt. Dies kann nur durch die explizite Einbeziehung der Exzitoneneffekte erfolgen.

#### 4.2.7 Heterostrukturen

Durch die Kombinationen unterschiedlicher Polytypen zu sogenannten Heterostrukturen können Materialien mit neuen elektronischen und optischen Eigenschaften erzeugt werden. Deshalb untersuchen wir hier auch eine mögliche Heterostruktur, und zwar die Kombination der extremen Polytypen 3C und 2H in Form einer Supergitteranordnung  $(3C)_4(2H)_3$ . Genauer gesagt besteht die Superzelle aus vier 3C-Zellen (also 12 kubischen Si-C-Doppelschichten) und drei 2H-Zellen (also 6 hexagonalen Si-C-Doppelschichten); ihre Kettenstruktur ist in Abb. 4.14 veranschaulicht. Die Modellierung und Beschreibung dieser und anderer Heterostrukturen sowie deren elektronische Eigenschaften werden in Ref. [BK97, BK95] ausführlich diskutiert.

Wir beschränken uns auf die Diskussion der dielektrischen Eigenschaften. Die Komponenten des Imaginärteils des DT der Heterostruktur sind in Abb. 4.14 zusammen mit denen anderer relevanter Polytypen dargestellt. Die gegenüber den Spektren der anderen Polytypen merklich verschobene Absorptionskante der Heterostruktur-Spektren zu kleineren Energien spiegelt das kleinere direkte Gap dieser Heterostruktur von 2.3 eV wider.

In Übereinstimmung mit den anderen Polytypen zeigt die  $\perp$ -Komponente eine deutliche

Polytyp	3C	2H	3C/2H	6H
Hexagonalität	0%	100%	33%	33%
$\varepsilon_{\infty}^{zz}$	7.33	8.02	8.19	7.49
$\varepsilon_{\infty}^{xx}$		7.64	7.77	7.48

Tabelle 4.6: Tensor der dielektrischen Konstanten der Heterostruktur 3C/2H und anderer Polytypen.

Doppelpeakstruktur, welche aber insbesondere im Vergleich mit derjenigen der Spektren der zugrundeliegenden Polytypen 3C und 2H weniger ausgeprägt ist. Dies kann auf den Bandfaltungseffekt infolge der enormen Zellengröße (18H) zurückgeführt werden. Allerdings ist die Doppelpeakstruktur für die Heterostruktur ausgeprägter als für den 6H-Polytyp, so daß der Faltungseffekt offenbar nicht den wesentlichen Einfluß auf das Spektrum ausüben kann. Vielmehr ähnelt dieses einer Überlagerung der 2H- und 3C-Spektren, was durch die energetische Lage der Hauptpeaks des Heterostruktur-Spektrums zwischen denen der 2H- und 3C-Spektren bestätigt wird. Das Heterostruktur-Spektrum der  $||$ -Komponente zeigt keine ausgeprägten Peaks mehr, es besitzt ein breites Maximum, dessen Intensität sich mit zunehmender Energie verringert. Eine Deutung als Überlagerung der entsprechenden 2H- und 3C-Spektren erscheint auch hier plausibel, zumal die für die anderen hexagonalen Polytypen mit wachsender Zellengröße beobachtete Umverteilung der spektralen Intensitäten von niedrigeren zu höheren Energien nicht erfolgt. Offensichtlich dominieren im Imaginärteil des DT der Heterostruktur also die Eigenschaften der zugrundeliegenden Polytypen, während die Zellengröße und Hexagonalität der resultierenden Gesamtstruktur von eher untergeordneter Bedeutung sind.

In Tab. 4.6 sind die dielektrischen Konstanten der Heterostruktur und anderer relevanter Polytypen angegeben. Wir finden die Werte der DK der Heterostruktur weder zwischen denen der Polytypen 2H und 3C, wie aufgrund des Verhaltens der Spektren erwartet werden könnte, noch ähneln sie denen des 6H-Polytyps entsprechend der übereinstimmenden Hexagonalität. Vielmehr sind die Werte der DK und auch die Differenz zwischen den Komponenten für die Heterostruktur deutlich größer als diejenigen der anderen Polytypen. Dieses Verhalten wird durch die Tatsache erklärt, daß die Heterostruktur das kleinste direkte Gap aller untersuchten Polytypen aufweist, welches aber nicht in gleicher Weise wie bei den reinen Polytypen mit der Hexagonalität der Heterostruktur korrespondiert. Aus diesem Grund ordnen sich die DK der Heterostruktur nicht in den in Abschnitt 4.2.2 gefundenen Trend der Polytypen ein, entsprechend dem die DK mit der Hexagonalität zunehmen.

Damit ermöglicht die Kombination verschiedener Polytypen in Heterostrukturen die Erzeugung homogener Spektren der  $||$ -Komponente mit nahezu konstanter Intensität über einen weiten Frequenzbereich. Darüber hinaus können Heterostrukturen mit noch größeren DK und stärkerer Anisotropie als im Fall des 2H-Polytyps erzeugt werden, was für die Anwendung im Wellenleiterbereich von Interesse ist.

# Kapitel 5

## Ergebnisse: Die SHG-Suszeptibilität

### 5.1 III-V-Halbleiter und kubisches Siliziumkarbid

Wir beginnen wieder mit der Untersuchung kubischer Materialien und betrachten im nichtlinearen Fall neben dem kubischen SiC-Polytyp insbesondere III-V-Halbleiter, deren elektronische und atomare Strukturen sowie lineare optische Eigenschaften weitestgehend verstanden sind. Die Berechnung der SHG-Suszeptibilität der Modellspezies Galliumphosphid (GaP), Galliumarsenid (GaAs), Indiumphosphid (InP) und Indiumarsenid (InAs) dient gleichzeitig als Test der numerischen Beschreibung, welche in der von uns benutzten Kombination (*ab initio*-Beschreibung der Elektronenstruktur mittels einer ebene-Wellen-Pseudopotential-Methode und  $\vec{k}$ -Raum-Integration mittels einer verallgemeinerten linearen Tetraedermethode) erstmalig angewendet wurde. Bei der Berechnung der SHG-Suszeptibilität haben wir die nichtlokalen Beiträge zum Einteilchen-Hamilton-Operator vernachlässigt, da diese, wie im linearen Fall gefunden, nur einen quantitativen Einfluß auf die spektralen Intensitäten und die optischen Konstanten ausüben. Wir sind jedoch zunächst vorwiegend an einer qualitativen Beschreibung der vollen frequenzabhängigen SHG-Suszeptibilität interessiert.

#### 5.1.1 SHG-Suszeptibilität der III-V-Halbleiter

In Abb. 5.1 sind die berechneten Spektren von Real- und Imaginärteil der einzigen nichtverschwindenden Tensorkomponente  $\chi_{xyz}^{(2)}(\omega)$  der SHG-Suszeptibilität der III-V-Halbleiter (HL) dargestellt. Zunächst haben wir in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [MS87, HC93, HS95] nur die virtuellen-Elektron-Beiträge ( $vcc'$ ) zur SHG-Suszeptibilität (vgl. Gl. 2.50) berücksichtigt, die virtuellen-Loch-Beiträge ( $cvv'$ ) werden in Abschnitt 5.1.8 diskutiert. In den Imaginärteilen der SHG-Spektren fallen sofort zwei wesentliche Unterschiede zu denen der dielektrischen Funktionen (DF)<sup>1</sup> auf: einerseits treten die energetisch niedrigsten Peaks in der SHG-Suszeptibilität bei deutlich geringeren Energien als in den Spektren der DF auf, welche aus den spektralen Beiträgen des  $2\omega$ -Terms (vgl. Gl. 2.50 bzw. 2.52) zur SHG-Suszeptibilität resultieren. Andererseits enthalten die SHG-Spektren auch Beiträge negativen Vorzeichens, während die Imaginärteile der DF generell positiv sind. Dies reflektiert im wesentlichen den Einfluß der Matrixelemente: während in die DF das Betragsquadrat der Matrixelemente des optischen Übergangsoperators eingeht, sind an der SHG-Suszeptibilität drei optische Übergänge beteiligt, weswegen das resultierende

<sup>1</sup>Die Imaginärteile der DF der untersuchten III-V-Halbleiter sind in Anhang D dargestellt.

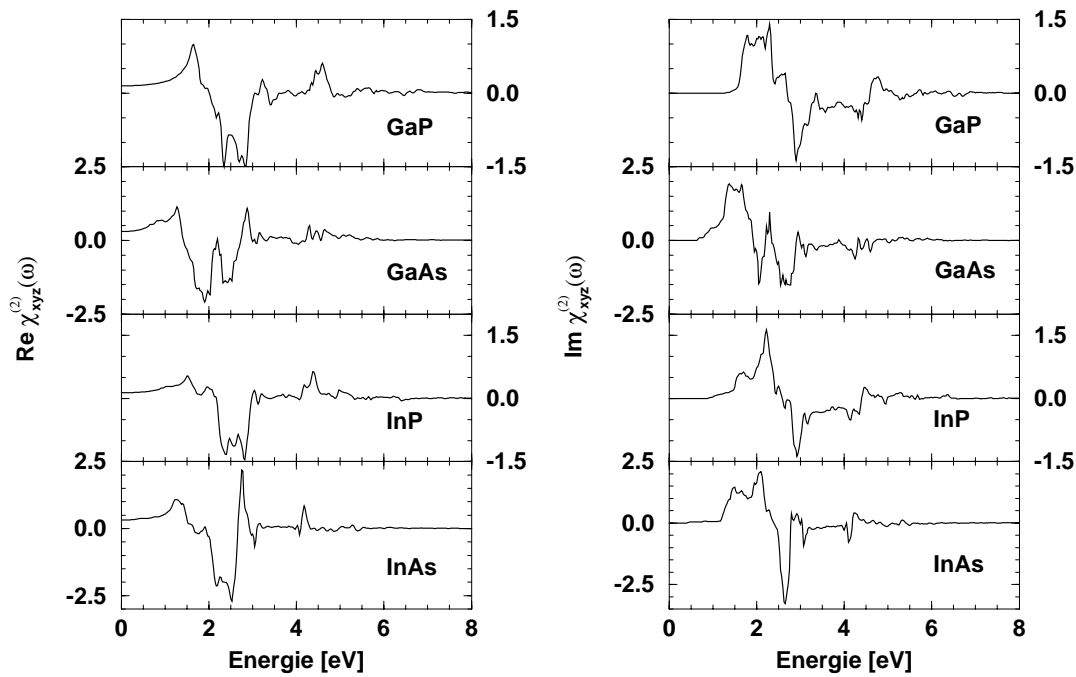


Abbildung 5.1: Real- und Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität (in  $10^{-8}$  esu) der III-V-Halbleiter. Die Spektren sind von oben nach unten in der Reihenfolge steigender Gitterkonstante dargestellt.

Vorzeichen nicht festgelegt ist. Im übrigen kommt eigentlich nur dem Absolutbetrag der SHG-Suszeptibilität eine physikalische Bedeutung hinsichtlich der Erzeugung der zweiten Harmonischen zu; in dieser Größe ist das resultierende Vorzeichen der Matrixelemente ebenfalls fixiert.

Die SHG-Spektren der verschiedenen III-V-HL zeigen deutliche Gemeinsamkeiten hinsichtlich ihrer Linienform und der energetischen Lage wesentlicher Peaks, was klar die Verwandtschaft der Materialien widerspiegelt. Im Imaginärteil finden wir generell einen starken positiven Peak an der niederenergetischen Flanke (um 1.5...2 eV), der im Abstand von etwa 1 eV von einem schmalen negativen Peak vergleichbarer Intensität gefolgt wird. Im spektralen Bereich 4...4.5 eV beobachten wir ebenfalls in allen Spektren eine Stufenstruktur von eher geringer Intensität, deren negativer Peak materialunabhängig aus den  $\omega$ -Beiträgen des  $E_2$ -Übergangs<sup>2</sup> resultiert. Die  $2\omega$ -Beiträge des  $E_2$ -Übergangs tragen zu den positiven Peaks in den Spektren des GaP(InP, InAs) bei 2.3(2.2, 2.1) eV sowie zum negativen ( $E_2(2\omega)$ -) Peak im GaAs-Spektrum bei 4.1 eV bei. Der  $E_1$ -Übergang trägt materialunabhängig im  $\omega$ -Term zu den charakteristischen negativen ( $E_1(\omega)$ -) Peaks bei 2.5...3 eV bei, während er im  $2\omega$ -Term positive Beiträge zum charakteristischen positiven ( $E_1(2\omega)$ -) Peak bei 1.3(1.5, 1.3) eV für GaAs(InP, InAs) liefert und im GaP-Spektrum nicht auftritt. Ebenso tritt der  $E_0$ -Übergang im InAs-Spektrum nicht auf, erzeugt aber im  $\omega$ -Term für GaP(GaAs, InP) positive Peaks bei 2.6(1.3, 1.8) eV.

Insgesamt ist die Interpretation der Imaginärteile der SHG-Spektren weitaus komplizierter als derjenigen der DF, einerseits durch das Zusammenspiel der  $\omega$ - und  $2\omega$ -Terme, andererseits durch die variablen Vorzeichen der Beiträge. Wie oben demonstriert, können jedoch die wesentlichen Strukturen im Imaginärteil des SHG-Spektrums wieder den Bei-

<sup>2</sup>Die Energien der wichtigsten Übergänge der III-V-Halbleiter sind in Anhang D angegeben.

trägen der die lineare Absorption dominierenden Übergänge zugeordnet werden. Darüber hinaus finden wir einen gegenüber dem linearen Fall erheblich gewachsenen Einfluß der Oszillatorstärken, welcher sich in den mit steigender Energie drastisch verkleinernden Peak-Intensitäten ausdrückt und zum generellen Verschwinden der spektralen Beiträge oberhalb von etwa 6 eV führt. Die von uns berechneten Spektren befinden sich im wesentlichen in guter qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeiten [MS87, HS95, R98'1] (vor allem für GaP und GaAs), während die von Huang und Ching [HC93] gefundenen Spektren deutlichere Abweichungen zeigen.

Neben offensichtlichen Ähnlichkeiten zeigen die Imaginärteile der SHG-Suszeptibilität der III-V-HL jedoch deutlichere Unterschiede als vergleichsweise im linearen Fall: die Intensität der Hauptpeaks ist in den Spektren der P-Verbindungen kleiner als in den Spektren der As-Verbindungen, und der  $E_1(2\omega)$ -Peak der Ga-Verbindungen ist breiter ausgeprägt als derjenige der In-Verbindungen, da im letzteren Fall der niederenergetische Teil des Peaks nur als Schulter erscheint. Darüber hinaus besitzt der  $E_2(2\omega)$ -Übergang generell eine positive, nur im GaAs-Spektrum eine negative Intensität. Der negative  $E_2(2\omega)$ -Peak des GaAs wird von anderen Arbeiten z.T. bestätigt [MS87], z.T. nicht oder nur andeutungsweise gefunden [HS95, R98'1]. Aus der verglichen mit dem linearen Fall deutlicheren Ausprägung der Unterschiede zwischen den SHG-Spektren der III-V-HL geht hervor, daß die nichtlinearen optischen Eigenschaften erheblich sensibler von der atomaren und elektronischen Struktur der Materialien abhängen als die linearen Eigenschaften, was auch von Moss et al. [MS87] betont wurde.

Die Realteile der SHG-Suszeptibilität in Abb. 5.1 bestätigen das aus dem Vergleich der Imaginärteile gewonnene Bild: neben weitgehenden Ähnlichkeiten sind auch deutliche Unterschiede für die verschiedenen III-V-HL zu beobachten, die sich vor allem im Vergleich der SHG-Koeffizienten  $\chi_{xyz}^{(2)}(0)$  für Energien unterhalb des halben fundamentalen Gaps zeigen (vgl. auch Tab. 5.1). Während die jeweiligen Koeffizienten der beiden P- bzw. As-Verbindungen ähnliche Werte aufweisen, unterscheiden sich die Werte dieser beiden Gruppen um einen Faktor 2. Insbesondere dieses Ergebnis stellt einen klaren Gegensatz zur geringfügigen Variation der verschiedenen dielektrischen Konstanten (DK) dar (siehe Tab. D.1), zudem sind im Fall der DK die Ähnlichkeiten innerhalb jeweils der Ga- bzw. In-Verbindungen größer.

### 5.1.2 Interpretation der optischen Konstanten

Für die III-V-Halbleiter fanden wir eine schwache, scheinbar durch das Kation bedingte Variation der DK und eine deutliche, klar mit dem Anion gehende Veränderlichkeit der SHG-Koeffizienten. Zur Klärung des Hintergrundes dieses Ergebnisses – ob physikalisch/chemischer Natur oder nur Zufall – verwenden wir ein Bindungssorbitalmodell [H80], welches die Abschätzung der optischen Konstanten tetraedrisch koordinierter, polarer Halbleiter aus den die chemische Bindung charakterisierenden Parametern gestattet. Die DK sowie der SHG-Koeffizient ergeben sich danach aus folgenden Zusammenhängen:

$$\varepsilon(0) \sim \frac{1 - \alpha_p^2}{d\bar{E}_g}, \quad \chi_{xyz}^{(2)}(0) \sim \frac{\alpha_p(1 - \alpha_p^2)}{\bar{E}_g^2} \quad (5.1)$$

wobei  $d$  die Bindungslänge und  $\alpha_p = V_3 / \sqrt{V_2^2 + V_3^2}$  die Polarität der chemischen Bindung bezeichnen. Die Größe des mittleren Gaps  $\bar{E}_g = 2\sqrt{V_2^2 + V_3^2}$  zwischen Leitungs- und Valenzbändern, mit dem kovalenten Anteil  $V_2$  und dem polaren bzw. ionischen Anteil  $V_3$ , wird in den betrachteten III-V-HL durch die kovalente Energie dominiert<sup>3</sup>. Beide Energien,  $\bar{E}_g$  und  $|V_2|$ , sinken gleichmäßig mit wachsender Bindungslänge, während die Polarität der verschiedenen HL nahezu unabhängig vom Anion und mit der Größe des Kations wächst.

Entsprechend der Rel. 5.1 wird die DK vorwiegend durch die Kovalenz der Bindung (genauer durch  $\{1 - \alpha_p^2\}$ ) geprägt, während sich die Einflüsse von mittlerem Gap und Bindungslänge nahezu kompensieren. Mit wachsender Polarität bzw. sinkender Kovalenz und daher mit wachsendem Kation (also von Ga zu In) sollte die DK abnehmen. Entsprechend der Werte der  $\alpha_p$  können wir tatsächlich qualitativ die gefundene Abnahme der DK mit wachsendem Kation sowie die relativ ähnlichen Werte der DK bei gleichem Anion bestätigen, d.h. die DK werden offenbar maßgeblich durch das Kation geprägt.

Demgegenüber wird entsprechend Rel. 5.1 der SHG-Koeffizient eher durch ein kompliziertes Zusammenspiel von kovalenten Beiträgen (entsprechend  $\{1 - \alpha_p^2\}$  und  $\bar{E}_g$ ) und ionischen Beiträgen (entsprechend  $\alpha_p$ ) beeinflusst. Tatsächlich kann mit der obigen Relation die an den berechneten SHG-Koeffizienten beobachtete, scheinbar durch den Wechsel des Anions von P zu As bedingte Vergrößerung um einen Faktor 2 nicht ohne weiteres bestätigt werden. Allerdings variieren die sich ergebenden Werte für die verschiedenen III-V-HL relativ zueinander stärker als die Werte der DK. Obgleich kein eindeutiger Trend mit dem Anion oder Kation erkennbar ist, wird dadurch zumindest der im Vergleich zum linearen Fall gestiegene Einfluß der Polarität der Bindung sichtbar.

Mit anderen Worten gewinnt die Polarität der Bindung der III-V-HL zunehmend an Bedeutung für die optischen Koeffizienten, je höher die Ordnung bzw. die Nichtlinearität der optischen Responsefunktion ist. Der scheinbar offensichtliche Zusammenhang insbesondere der SHG-Koeffizienten mit den Anionen stellt jedoch eher ein zufälliges Ergebnis denn einen generellen Trend dar.

### 5.1.3 III-V-Halbleiter: Vergleich mit Experimenten

Da in SHG-Experimenten mit der Intensität des frequenzverdoppelten Lichtes immer nur der Absolutbetrag der Suszeptibilität gemessen wird, sind nur für diese Größe Vergleiche zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen möglich. Ein Vergleich der berechneten Spektren mit experimentellen Daten für die III-V-HL ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die z.T. erheblichen Differenzen der experimentellen Daten lassen allerdings nur einen qualitativen Vergleich zu. Vor diesem Hintergrund ist die Übereinstimmung recht gut, insbesondere wenn wir die DFT-LDA-bedingte Unterschätzung des Gaps in Betracht ziehen. Diese beträgt z.B. im Fall des GaAs 0.3 eV; eine Verschiebung des Spektrums um diesen Betrag bringt die Meßergebnisse aus Ref. [PC71] in sehr gute Übereinstimmung mit der Senke zwischen den beiden Hauptpeaks des berechneten Spektrums. Auch für InAs ergibt die Berücksichtigung der Gap-Überschätzung von 0.4 eV eine sehr gute Übereinstimmung mit Ref. [PC71].

<sup>3</sup>In Anhang D, Tab. D.1 sind Zahlenwerte der Größen  $\alpha_p$ ,  $V_2$  und  $V_3$  für die III-V-Halbleiter angegeben.



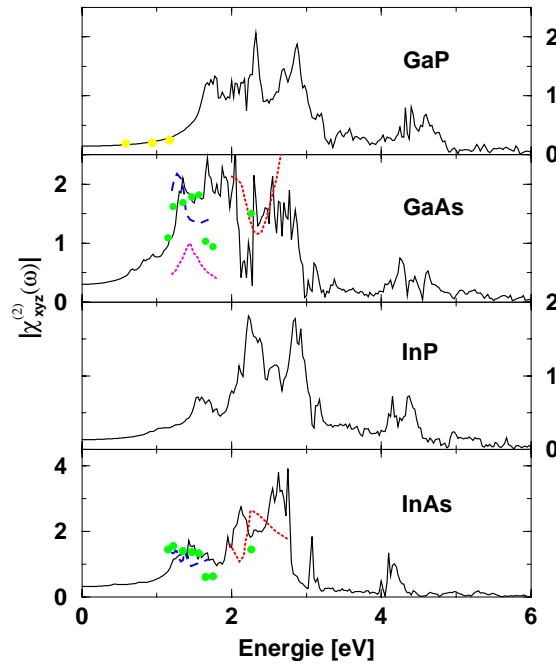


Abbildung 5.2: Absolutbetrag der SHG-Suszeptibilität (in  $10^{-8}$  esu) der III-V-Halbleiter (durchgezogen) im Vergleich mit experimentellen Daten, die [PC71] (rot), [BS75] (blau), [CB76] (gelbe Kreise), [CD65] (grüne Kreise) und [LK74] (violett) entnommen wurden.

Auch ein Vergleich der statischen Werte der SHG-Suszeptibilität ist sinnvoll, da die meisten Messungen bei Energien unterhalb der halben fundamentalen Energielücke, also deutlich im nichtabsorbierenden Bereich durchgeführt werden. In Tab. 5.1 sind neben unseren berechneten SHG-Koeffizienten und experimentellen Daten aber auch andere theoretische Werte angegeben. Wir finden erneut eine erhebliche Variation sowohl der experimentellen als auch der theoretischen Ergebnisse. Die Variation der experimentellen Werte resultiert wahrscheinlich vor allem aus unterschiedlichen Auswertetechniken hinsichtlich der Berücksichtigung von Lokalfeldkorrekturen und der einfallenden Lichtintensität.

Die Größenordnung der experimentellen Resultate wird i.allg. durch die Theorie reproduziert, ebenso wird der SHG-Koeffizient des GaAs übereinstimmend als etwa doppelt so groß wie der des GaP gefunden. Insgesamt unterschätzen unsere Ergebnisse die experimentellen Werte generell um einen Faktor 2...3, was in Übereinstimmung mit einer neueren Arbeit [HS95] steht, während andere Arbeiten [R98'1, HC93, MS87] die experimentellen Werte besser reproduzieren oder auch überschätzen. Die Differenzen zu anderen theoretischen Werten ergeben sich z.T. direkt aus Intensitätsunterschieden der berechneten Spektren um einen entsprechenden Faktor (z.B. zu Ref. [HC93, MS87]), die offensichtlich aus Unterschieden in der theoretischen oder numerischen Beschreibung resultieren. Ein wesentlicher Grund für die Variation der verschiedenen theoretischen Werte liegt jedoch auch in der Sensibilität des SHG-Koeffizienten aufgrund dessen Kleinheit ( $[10^{-8}$  esu]).

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte ist – mit Ausnahme des InAs, dessen SHG-Koeffizienten wir wahrscheinlich aufgrund der zu kleinen theoretischen Gitterkonstante deutlich unterschätzen – die Übereinstimmung der verschiedenen theoretischen Er-

Referenz	GaP	GaAs	InP	InAs
hier	15	30	14	32
[R98'1] (Theo.)	37	176	–	–
[HS95] (Theo.)	13	23	–	–
[HC93] (Theo.)	32	60	28	174
[MS87] (Theo.)	38	96	–	450
[A72] (Theo.)	24	38	–	64
[WB69] (Exp.)	52	90	–	200
[LB72] (Exp.)	20	43	–	–
[S86] (Exp.)	32	91	69	–

Tabelle 5.1: Vergleich der SHG-Koeffizienten  $\chi_{xyz}^{(2)}(0)$  (in  $10^{-8}$  esu) der III-V-Halbleiter mit anderen theoretischen (Theo.) und experimentellen Ergebnissen (Exp.). Die Ergebnisse aus Ref. [HS95] enthalten eine Scissors-Korrektur.

gebnisse durchaus zufriedenstellend. Darüber hinaus ergibt auch der Vergleich mit den experimentellen Daten eine prinzipielle Bestätigung unserer Beschreibung der SHG-Koeffizienten. Mit anderen Worten liefert die von uns gewählte Methode zur Berechnung der SHG-Suszeptibilität und der zugrundeliegenden Elektronenstruktur vernünftige Ergebnisse für die III-V-HL und soll nun auf SiC angewendet werden.

#### 5.1.4 SHG-Suszeptibilität des kubischen Siliziumkarbid

In Abb. 5.3 sind Real- und Imaginärteil sowie der Absolutbetrag der SHG-Suszeptibilität des 3C-SiC dargestellt. Das Spektrum des Imaginärteils zeigt wesentliche Unterschiede zu denen der III-V-HL. Zum einen tritt der niedrigste charakteristische Peak erst bei einer Energie von etwa 3.6 eV auf, was deutlich dem größeren direkten Gap des SiC Rechnung trägt. Zum anderen besitzt dieser Peak die mit Abstand größte Intensität im Spektrum, alle weiteren sind deutlich kleiner. Dies korrespondiert mit der Verteilung der Hauptpeak-Intensitäten in den jeweiligen Spektren der Imaginärteile der DF: während für die III-V-HL der niederenergetische  $E_1$ -Peak eine wesentlich geringere Intensität aufweist als der höherenergetische  $E_2$ -Peak, besitzt im SiC-Spektrum der niederenergetische Peak eine deutlich größere Intensität als der höherenergetische Peak. Darüber hinaus sind die Hauptpeak-Intensitäten des Imaginärteils der SHG-Suszeptibilität für SiC generell ge-

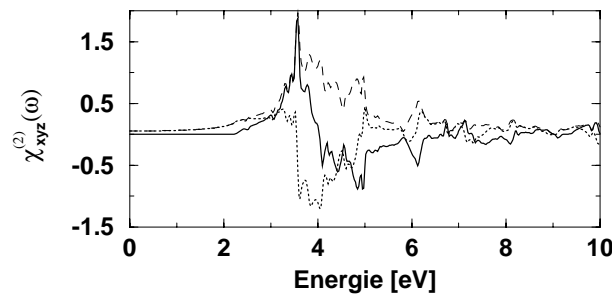


Abbildung 5.3: SHG-Suszeptibilität des kubischen SiC (in  $10^{-8}$  esu). Dargestellt sind Realteil (gepunktet) und Imaginärteil (durchgezogen) sowie der Absolutbetrag (dünn gestrichelt).

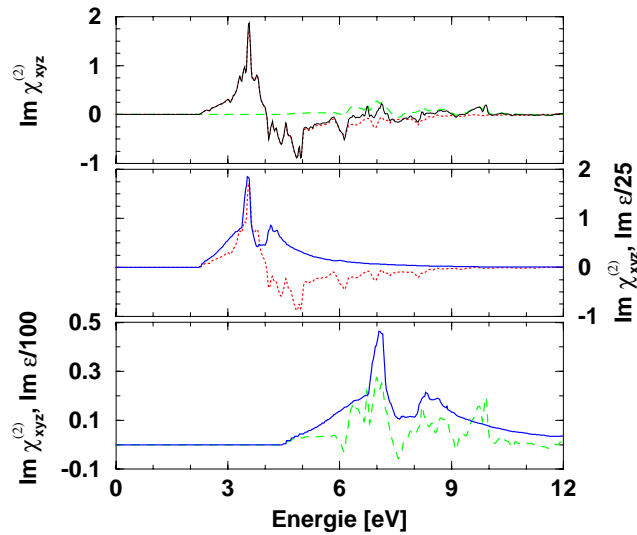


Abbildung 5.4: Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität (schwarz) und spektrale Beiträge der  $2\omega$ - (rot) und  $\omega$ -Terme (grün) des SiC (oben, in  $10^{-6}$  esu); sowie Vergleich beider Beiträge mit dem Imaginärteil der DF (blau):  $2\omega$ -Beitrag und  $\text{Im } \varepsilon(2\omega)/25$  (Mitte),  $\omega$ -Beitrag und  $\text{Im } \varepsilon(\omega)/100$  (unten).

ringer als in den Spektren der III-V-HL, was deutlicher im Spektrum des Realteils und insbesondere im SHG-Koeffizienten des SiC zum Ausdruck kommt: mit einem Wert von  $\chi_{xyz}^{(2)}(0) = 5.5 \times 10^{-8}$  esu ist er eine Größenordnung kleiner als die Werte der III-V-HL. Dieses Ergebnis korrespondiert mit der Tatsache, daß die DK des SiC ebenfalls deutlich kleiner ist als die der III-V-Halbleiter, dem ebenfalls deutlich größeren mittleren Gap entsprechend. Ob und was für ein Zusammenhang zwischen dem Wert des SHG-Koeffizienten einerseits und der Größe des Gaps andererseits existiert, werden wir im übernächsten Abschnitt untersuchen.

### 5.1.5 Siliziumkarbid: Analyse des SHG-Spektrums

Zur Interpretation der spektralen Linienform des Imaginärteils der SHG-Suszeptibilität analog zum linearen Fall haben wir am Beispiel des SiC eine Zerlegung des Imaginärteils in die spektralen Beiträge der  $2\omega$ - und  $\omega$ -Terme vorgenommen und in Abb. 5.4 dargestellt. Offensichtlich wird das Spektrum durch den  $2\omega$ -Term dominiert. Bis zu Energien von 6 eV ist der  $\omega$ -Term vernachlässigbar; zwischen 6 eV bis 8.5 eV tritt eine „Konkurrenz“ der Beiträge beider Terme aufgrund ihrer vergleichbaren Größe und der entgegengesetzten Vorzeichen auf, als deren Resultat das Gesamtspektrum starke Oszillationen geringer Intensität aufweist. Oberhalb dieses spektralen Bereiches verschwindet der Einfluß des  $2\omega$ -Terms, und der  $\omega$ -Term dominiert das Spektrum. Bemerkenswerterweise sind die  $\omega$ -Beiträge im gesamten Energiebereich im wesentlichen positiv und von geringfügig variierender Intensität, während die  $2\omega$ -Beiträge bei 4 eV einmal grundlegend das Vorzeichen wechseln und deren Intensität mit zunehmender Energie drastisch reduziert wird. Insbesondere aus dem Vorzeichenwechsel geht der im Vergleich zum linearen Fall deutlich gestiegene Einfluß der Matrixelemente auf das Spektrum hervor. Darüber hinaus werden die unterschiedlichen Intensitäten eines Übergangs im  $2\omega$ - bzw.  $\omega$ -Term neben den Matrixelementen durch den Einfluß der in Gl. 2.50 eingehenden Energienenner verstärkt.

In Abb. 5.4 sind außerdem die  $2\omega$ - und  $\omega$ -Beiträge mit dem (skalierten) Imaginärteil der DF unter Berücksichtigung der jeweiligen Frequenzabhängigkeit verglichen. Wir weisen nochmals darauf hin, daß die energetisch niedrigsten Peaks des  $2\omega$ -Terms bei exakt dem halben Wert der entsprechenden Energie des  $\omega$ -Terms auftreten; letztere ist durch das fundamentale Gap gegeben und mit der Absorptionskante im Imaginärteil der DF identisch. Aus dem jeweiligen Vergleich für beide Terme ergibt sich eine grundlegende Übereinstimmung der Hauptpeaks sowie der Energien aller wesentlichen Strukturen im Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität mit denen des Imaginärteils der DF. Dies weist darauf hin, daß den Hauptpeaks beider Spektren dieselben elektronischen Übergänge zugrundeliegen, welche über größere Spektralbereiche offenbar eher gering durch Matrixelemente und Energienenner modifiziert werden. Mit anderen Worten kann im Fall des SiC die Linienform des Imaginärteils der SHG-Suszeptibilität anhand der Analyse des Imaginärteils der DF auf konkrete Übergänge im  $\vec{k}$ -Raum bzw. auf einzelne Band-Band-Übergänge zurückgeführt werden. Damit kommt der Zerlegung des Imaginärteils in  $2\omega$ - und  $\omega$ -Beiträge eine wichtige Bedeutung bei der Interpretation des SHG-Spektrums zu.

Unter Verwendung der Analyse des Imaginärteils der DF des SiC (Abschnitt 4.1.1) finden wir beide Terme im Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität durch die Übergänge  $E_1, E_0, \Sigma$  und  $E'_1, E'_0, E_2 + \delta$  bestimmt. Exakter resultiert der positive Hauptpeak um 3.5 eV im SHG-Spektrum aus den Übergängen  $E_1(2\omega), E_0(2\omega), \Sigma(2\omega)$ , sowie die negativen Peaks bei 4...4.5 eV aus  $E'_1(2\omega), E'_0(2\omega), E_2 + \delta(2\omega)$ , während die sehr kleinen positiven Peaks um 7.3 eV (bzw. 8.3 eV) den Übergängen  $E_1(\omega), E_0(\omega), \Sigma(\omega)$  (bzw.  $E'_1(\omega), E'_0(\omega), E_2 + \delta(\omega)$ ) entsprechen. Dabei sind wie im linearen Fall die Übergänge aus den beiden obersten Valenzbändern vorwiegend in das niedrigste, aber auch in das zweitniedrigste Leitungsband bestimmend.

Abschließend weisen wir noch auf die in der SHG-Suszeptibilität auftretende Feinstruktur hin, die in der DF nicht beobachtet wird. Diese resultiert aus dem Einfluß des durch die notwendigen virtuellen Zwischenzustände im Drei-Band-Prozeß bedingten, im Vergleich zum linearen Fall "zusätzlichen" Bandes, welches eine Modulation der entsprechenden zwei-Band-Beiträge bewirkt, wie im Vergleich mit der DF in Abb. 5.4 offensichtlich wird.

### 5.1.6 Millersche Regel: Einfluß des Bindungscharakters

Die beobachteten Ähnlichkeiten zwischen der SHG-Suszeptibilität und der DF der betrachteten Materialien legen es nahe, beide optischen Funktionen materialbezogen in Relation zueinander zu setzen. Eine solche Relation stellt die sogenannte Millersche Regel [M64]

$$\Delta(\omega) = \frac{\chi_{xyz}^{(2)}(2\omega)}{\chi^{(1)}(2\omega) [\chi^{(1)}(\omega)]^2} \quad (5.2)$$

dar, wobei die lineare Suszeptibilität  $\chi^{(1)}$  mit der DF durch  $\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega)$  verknüpft ist. Aufgrund experimenteller Ergebnisse [M64] nahm Miller die Funktion  $\Delta(\omega)$  als nahezu konstant über einen weiten Frequenzbereich an. Dies erscheint plausibel, da  $\text{Im} \chi_{xyz}^{(2)}(\omega)$  im wesentlichen durch  $\text{Im} \varepsilon(2\omega)$  geprägt wird (siehe Abb. 5.4), insbesondere unterhalb der Absorptionskante. Entsprechend [M64] stellt der statische Wert  $\Delta(0)$  eine universelle,

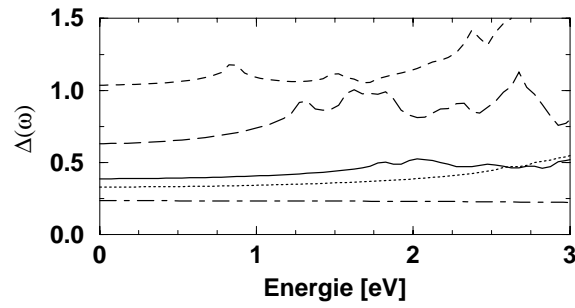


Abbildung 5.5: Überprüfung der Millerschen Regel für die Materialien InAs (kurz gestrichelt), GaAs (lang gestrichelt), InP (durchgezogen), GaP (gepunktet) und SiC (strich-punktiert).

also materialunabhängige Konstante dar. Letzteres bestätigen Ergebnisse aus Ref. [HS95] für GaP und GaAs.

In Abb. 5.5 ist die Funktion  $\Delta(\omega)$  für die betrachteten III-V-HL und für SiC im Energiebereich unterhalb der Hauptpeaks dargestellt. Wie erwartet, zeigen die verschiedenen Kurven im dargestellten Spektralbereich nur eine geringfügige Variation; diese steigt allerdings für größere Frequenzen, wie auch in Ref. [HC93] betont wird, und was auf dem wachsenden Einfluß des  $\omega$ -Terms beruht. Im Gegensatz zu unseren Erwartungen finden wir jedoch keine universelle Konstante für  $\Delta(0)$ , sondern eher einen chemischen Trend:  $\Delta(0)$  sinkt mit sinkender Gitterkonstante. Dieses Ergebnis wird auch durch Ref. [HC93] bestätigt.

Wir haben bereits im Abschnitt 5.1.2 den Einfluß der Ionizität bzw. Polarität der Bindung des Materials auf den SHG-Koeffizienten und die DK diskutiert (vgl. auch Ref. [L70, H80]). Aus Gl. 5.1 finden wir  $\Delta(0) \sim \frac{d^3 V_3}{\bar{E}_g^2 V_2}$  als Abschätzung des statischen Millerschen  $\Delta$ . Mit zunehmender Ionizität steigen einerseits die polaren Anteile  $V_3$ , andererseits wächst der kovalente Beitrag  $|V_2|$  mit sinkender Gitterkonstante. Im Zusammenspiel beider Beiträge können insbesondere  $\chi^{(2)}(0)$  und entsprechend  $\Delta(0)$  erheblich variieren bzw. sogar das Vorzeichen wechseln, da kovalente und ionische Beiträge entgegengesetzte Vorzeichen besitzen (vgl. Tab. D.1). Bei Materialien mit kleiner Gitterkonstante und unterschiedlich großen Bindungspartnern, d.h. bei vergleichbaren kovalenten und polaren Beiträgen zur Bindung, wird daher die Gitterkonstante bzw. die Bindungslänge  $d$  zur bestimmenden Größe im Millerschen  $\Delta$ , wie die obige Abschätzung plausibel macht. Wir erwarten also für Materialien mit kurzer Bindungslänge kleinere Werte  $\Delta(0)$  als für solche mit größeren Bindungslängen; dies entspricht dem in Abb. 5.5 beobachteten Trend, der damit für Materialien mit großer fundamentaler Energielücke, kleiner Gitterkonstante und wesentlichen ionischen Beiträgen zur Bindung einen grundlegenden Zusammenhang darstellt.

### 5.1.7 Siliziumkarbid: Quasiteilchenkorrekturen

Die Unterschätzung der elektronischen Anregungsenergien in der DFT-LDA verursacht in der Beschreibung der SHG-Suszeptibilität dieselben prinzipiellen Fehler wie in der Beschreibung der DF, was im Vergleich mit experimentellen Daten in Abb. 5.2 bereits deutlich wurde. In Analogie zur Vorgehensweise im linearen Fall wollen wir die Anregungseffekte durch Quasiteilchenkorrekturen (QTK) in den Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität

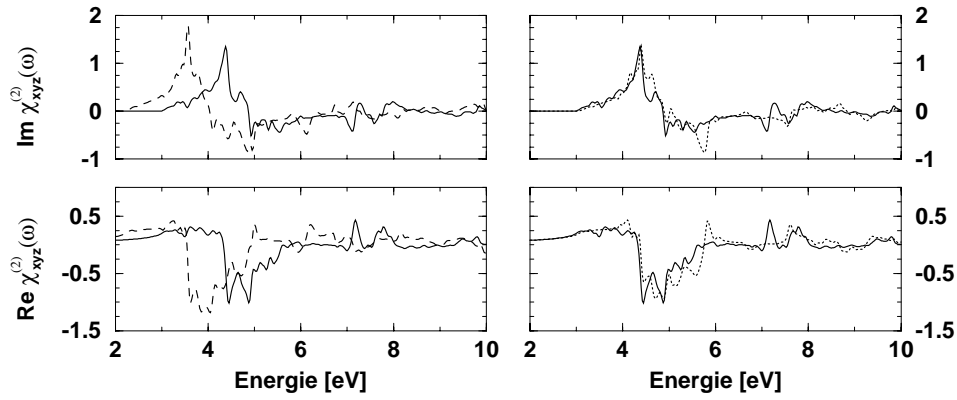


Abbildung 5.6: Quasiteilchenkorrekturen zu Real- und Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität für SiC (in  $10^{-6}$  esu). Dargestellt sind DFT-LDA-Spektren (gestrichelt, links), GWA-Spektren (durchgezogen) und Spektren mit QTK in der Scissors-Näherung (gepunktet, rechts).

einbeziehen. Dabei knüpfen wir an die Ergebnisse der Abschnitte 2.4.5 und 4.1.5 an, indem wir zunächst die optischen Übergangsmatrixelemente gemäß Gl. 2.54 renormieren und anschließend alle Kohn-Sham-Energien im Imaginärteil korrigieren.

In Abb. 5.6 ist der Einfluß bandindex- und wellenvektorabhängiger QTK auf Real- und Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität des SiC dargestellt. Offensichtlich verursachen die QTK wie im linearen Fall vor allem eine Verschiebung des Imaginärteils zu höheren Energien, verbunden mit einer leichten Verringerung der spektralen Intensitäten. Die Verschiebung des Spektrums ergibt sich aus einem Vergleich der charakteristischen Peaks bei 3.5, 4.8 und 6.2 eV (im DFT-LDA-Spektrum) mit den entsprechenden Peaks im GWA-Spektrum als nahezu konstant mit  $\bar{\delta} = 0.84$  eV. Dieser Wert ist exakt die Hälfte desjenigen, welchen wir bei der analogen Korrektur des Imaginärteils der DF des SiC fanden, was erneut die Dominanz des  $2\omega$ -Terms im Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität bestätigt. Dementsprechend ist die Gültigkeit dieses Ergebnisses auf den Spektralbereich bis etwa 6.5 eV beschränkt; oberhalb dessen ist eine eindeutige Zuordnung der Peaks beider Spektren nicht mehr möglich, was aus der Überlagerung der  $2\omega$ - und  $\omega$ -Beiträge und dem damit verbundenen Auftreten zweier unterschiedlicher mittlerer Verschiebungen resultiert.

Die unter Berücksichtigung von bandindex- und wellenvektorabhängigen QTK berechneten Spektren sind, ebenfalls in Abb. 5.6, mit Spektren verglichen, welche unter Anwendung eines Scissors-Operators  $\delta$  gewonnenen wurden, dessen Wert mit  $\delta = 1.68$  eV aus dem oben diskutierten Ergebnis bestimmt wurde. Dabei ergibt sich erwartungsgemäß eine grundlegende Übereinstimmung vor allem der Imaginärteile. Der Vergleich der Hauptpeaks im Bereich um 4...6 eV zeigt jedoch deutliche Unterschiede der Ergebnisse beider Herangehensweisen. Einige Peaks sind im GWA-Spektrum erheblich schwächer ausgeprägt als im Spektrum der Scissors-Näherung, z.B. bei 4.2 eV, 5.2...7 eV und oberhalb 8.2 eV. Hier scheinen die wellenvektor- und bandindexabhängigen Verschiebungen  $\delta_n(\vec{k})$  im Gegensatz zu den starren Verschiebungen  $\delta$  eine Glättung der Strukturen zu bewirken. Andererseits treten im GWA-Spektrum auch neue oder ausgeprägtere Peaks auf, z.B. bei 4.9 eV und 7.2...7.5 eV. Mit anderen Worten verursachen die verschiedenen Wirkungsweisen der beiden Zugänge erhebliche spektrale Unterschiede. Die deutliche Abweichung des

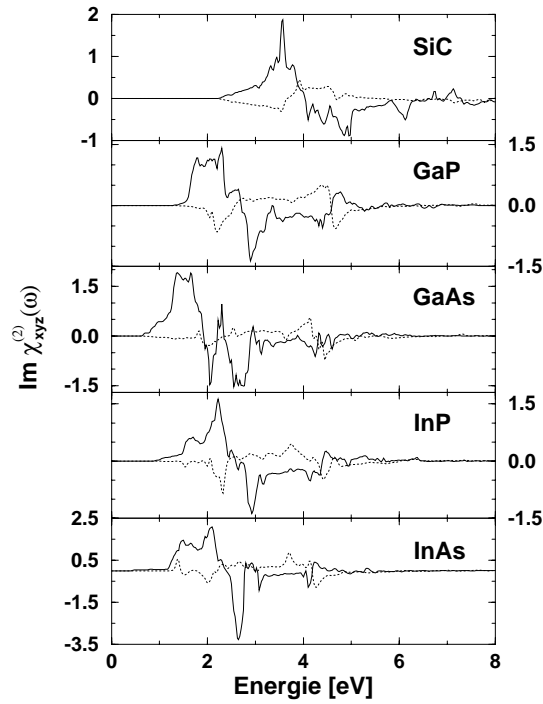


Abbildung 5.7: Virtuelle-Loch-Beiträge  $vv'c$  (gepunktet) und virtuelle-Elektron-Beiträge  $cc'v$  (durchgezogen) zum Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität der kubischen Halbleiter (in  $10^{-8}$  esu).

GWA-Spektrums von dem der Scissors-Näherung und damit auch von dem der DFT-LDA resultiert aus den relativen Veränderungen der Dispersion der Bänder zueinander durch die  $\delta_n(\vec{k})$ , was sich vor allem in den Energienennern auswirkt und offensichtlich drastisch die Intensitäten der Übergänge beeinflusst. Dieser Effekt wird noch durch Veränderungen im spektralen Zusammenspiel der  $2\omega$ - und  $\omega$ -Beiträge verstärkt.

Die am Imaginärteil diskutierten Ergebnisse treten im Realteil der SHG-Suszeptibilität noch deutlicher hervor. Neben der Verschiebung des korrigierten Spektrums gegen dasjenige der DFT-LDA werden vor allem im spektralen Bereich der Hauptpeaks (4...6 eV und 7...8 eV) erhebliche Unterschiede in der Linienform der Spektren in GWA und in Scissors-Näherung sichtbar. Letzteres hat jedoch überraschenderweise nur geringfügige Auswirkungen auf die Größe des SHG-Koeffizienten: der DFT-LDA-Wert von  $5.5 \times 10^{-8}$  esu wird durch die QTK in GWA auf  $4.7 \times 10^{-8}$  esu bzw. mittels Scissors-Operator auf  $4.8 \times 10^{-8}$  esu reduziert. Offenbar gleichen sich die Abweichungen der beiden korrigierten Spektren relativ zueinander im Mittel aus. Die relative Reduktion des SHG-Koeffizienten von 14% durch die QTK entspricht derjenigen der dielektrischen Konstanten.

Damit ist die Anwendung eines Scissors-Operators zur Simulation von Anregungseffekten im Spektrum der SHG-Suszeptibilität deutlich weniger geeignet als im linearen Fall, da die Linienform der mittels bandindex- und wellenvektorabhängiger QTK gewonnenen Spektren nicht mehr korrekt reproduziert wird. Bei der Berechnung des SHG-Koeffizienten liefert die Scissors-Näherung jedoch wie im linearen Fall vernünftige Ergebnisse.

### 5.1.8 Beitrag der virtuellen Löcher

Bisher haben wir die Beiträge der virtuellen-Loch-Terme ( $cvv'$ ) zur SHG-Suszeptibilität in Übereinstimmung mit der Literatur [A72, MS87, HC93, HS95] nicht berücksichtigt; in diesem Abschnitt wollen wir nun die Gültigkeit dieser Näherung überprüfen. Dazu sind in Abb. 5.7 die  $cvv'$ -Beiträge zum Imaginärteil im Vergleich mit denen der virtuellen-Elektron-Terme ( $vcc'$ ) dargestellt. Wir finden ähnliche Linienformen der  $vcc'$ - und  $cvv'$ -Beiträge jeweils eines Materials mit erwartungsgemäß entgegengesetzte Vorzeichen (vgl. Gl. 2.50). Die deutlich geringere Intensität der  $cvv'$ -Beiträge als der  $vcc'$ -Beiträge entspricht ebenfalls unseren Erwartungen; beide Effekte waren auch von Aspnes [A72] vorhergesagt worden. Der starke Intensitätsunterschied beider Beiträge resultiert aus den unterschiedlichen Oszillatorstärken der neben den zwei  $v(l) - c(l)$ -Übergängen beteiligten Valenzband- ( $v - v'$ ) oder Leitungsbandübergängen ( $c - c'$ ). Aufgrund wachsender Oszillatorstärke mit sinkendem energetischem Abstand der beteiligten Bänder und der erheblich stärkeren Dispersion der Valenz- als der der Leitungsbandübergänge sind die Oszillatorstärken der Valenzbandübergänge im Mittel deutlich kleiner als die der Leitungsbandübergänge. Bei korrekter Berücksichtigung beider Beiträge zum Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität ergibt sich materialunabhängig das resultierende Spektrum lediglich als leichte Modifikation desjenigen der  $vcc'$ -Beiträge, wodurch die Vernachlässigung der  $cvv'$ -Beiträge zum SHG-Spektrum in kubischen Materialien offensichtlich gerechtfertigt wird. Analoges gilt für die Spektren der Absolutbeträge der SHG-Suszeptibilität.

In Tab. 5.2 sind die Beiträge der  $cvv'$ - und  $vcc'$ -Terme zum statischen SHG-Koeffizienten angegeben. Die verschiedenen Koeffizienten reflektieren in ihren entgegengesetzten Vorzeichen und ihrem Größenunterschied klar das Verhalten der jeweiligen Imaginärteile. Im Zusammenspiel beider ergibt sich jedoch eine deutliche Reduktion des Wertes des  $vcc'$ -Koeffizienten; der relative Anteil der  $cvv'$ -Beiträge am resultierenden SHG-Koeffizienten beträgt materialunabhängig etwa 15% und ist damit im statischen Grenzfall nicht vernachlässigbar, im Gegensatz zur allgemeinen Vorgehensweise in der Literatur [MS87, HC93, HS95]. Die erneute Ausnahmestellung des InAs führen wir auf die möglicherweise nicht völlig korrekte Beschreibung der Dispersion der Valenzbänder infolge der zu kleinen theoretischen Gitterkonstante zurück, die in Verbindung mit der Sensibilität der SHG-Suszeptibilität unphysikalische Peaks verursachen kann (z.B. im  $cvv'$ -Spektrum bei 1.4 eV).

	GaP	GaAs	InP	InAs	SiC
$cc'v$	14.8	30.4	13.6	31.8	5.5
$vv'c$	-1.8	-3.2	-1.5	4.2	-0.9
$\frac{vv'c}{cc'v+vv'c} [\%]$	13.4	11.8	12.3	11.6	19.6
$\bar{E}_{gap} [\text{eV}]$	4.63	4.23	4.43	4.20	8.4

Tabelle 5.2: Virtuelle-Loch-Beiträge  $cvv'$  und virtuelle-Elektron-Beiträge  $vcc'$  zum statischen SHG-Koeffizienten (in  $10^{-8}$  esu) der kubischen Halbleiter, sowie mittlere Energielücken  $\bar{E}_{gap}$  (aus den Bandstrukturrechnungen).



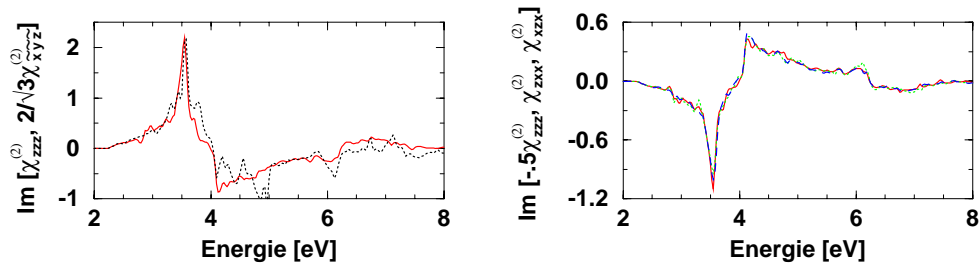


Abbildung 5.8: Symmetrierelationen im Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität des 3C-SiC. Vergleich der kubischen Komponente  $\chi_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{(2)}$  (schwarz) mit der hexagonalen Komponente  $\chi_{zzz}^{(2)}$  (rot), sowie Vergleich der hexagonalen Komponenten  $\chi_{zzz}^{(2)}$ ,  $\chi_{zxx}^{(2)}$  (grün) und  $\chi_{xzx}^{(2)}$  (blau).

Darüber hinaus finden wir in Übereinstimmung mit Levine [LA89] einen direkten Zusammenhang zwischen der relativen Größe des  $cvv'$ -Beitrages zum SHG-Koeffizienten und dem mittleren Gap  $\bar{E}_g$  (welches in III-V-HL etwa dem  $E_2$ -Übergang und im 3C-SiC dem  $E_2 + \delta$ -Übergang entspricht [H80]) eines Materials: mit steigendem Gap wächst auch der Einfluß des  $cvv'$ -Beitrages. Dieser Effekt kann durch die bei Halbleitern i.allg. mit zunehmendem mittlerem Gap abnehmende Dispersion der Valenzbänder erklärt werden. Dementsprechend sollten die Oszillatorstärken der Valenzbandübergänge  $v - v'$  relativ zu denen der Leitungsbandübergänge  $c - c'$  zunehmen, was genau den Ergebnissen in Tab. 5.2 entspricht.

## 5.2 Polytypen des Siliziumkarbid

In den folgenden Abschnitten untersuchen wir insbesondere den Einfluß der Kristallstruktur auf die SHG-Suszeptibilität, wofür die SiC-Polytypen ein prototypisches Beispiel darstellen. Aufgrund der Anisotropie der hexagonalen Polytypen besitzt  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$  drei unabhängige Komponenten mit  $\alpha\beta\gamma = zzz, zxx, xzx$  [S84']. Wir erwarten analog zum linearen Fall als wesentliche Einflüsse auf die SHG-Suszeptibilität die Hexagonalität und die Zellengröße der Polytypen.

### 5.2.1 Symmetrierelationen

Die numerische Qualität der Ergebnisse für hexagonale Materialien kann an der SHG-Suszeptibilität des kubischen Polytyps überprüft werden, da dessen zugrundeliegende Elektronenstruktur und damit dessen Komponenten der SHG-Suszeptibilität in der kubischen oder hexagonalen Kristallstruktur berechnet werden können. Aufgrund der dem 3C-Polytyp zugrundeliegenden Zinkblende-Symmetrie bestehen die analytischen Relationen

$$\frac{2}{\sqrt{3}}\chi_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{(2)}(\omega) = \chi_{zzz}^{(2)}(\omega) = -2\chi_{xzx}^{(2)}(\omega) = -2\chi_{zxx}^{(2)}(\omega) \quad (5.3)$$

zwischen hexagonalen und kubischen Tensorkomponenten, die aus der Transformation der kubischen Koordinaten  $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$  in die hexagonalen Koordinaten  $x, y, z$  hervorgehen. Die letzte Gleichung ist ein Spezialfall der in Kristallen mit hexagonaler Symmetrie geltenden Beziehung  $\chi_{xzx}^{(2)}(0) = \chi_{zxx}^{(2)}(0)$  der SHG-Koeffizienten.

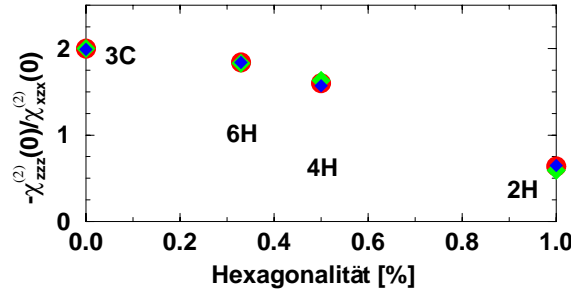


Abbildung 5.9: Relation  $|\chi_{zzz}^{(2)}(0)/\chi_{xzx}^{(2)}(0)|$  der Tensorkomponenten im statischen Grenzfall und in Abhängigkeit von der Hexagonalität, sowie Vergleich unserer Ergebnisse (rot) mit denen aus Ref. [R98'2] (grün) und Ref. [CL94] (blau).

In Abb. 5.8 sind die Imaginärteile der SHG-Suszeptibilität der verschiedenen Komponenten dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den Spektren der kubischen Komponente  $\chi_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{(2)}(\omega)$  und der hexagonalen Komponente  $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$  ist gut. Die zusätzliche Feinstruktur im kubischen Spektrum resultiert aus der Verwendung unterschiedlicher  $\vec{k}$ -Punktsätze in den verschiedenen Zellen (und der Sensibilität der SHG-Suszeptibilität durch die Energienenner). Wir erwarten für das hexagonale Spektrum eine höhere Genauigkeit aufgrund der relativ zum Volumen der BZ größeren Anzahl verwendeter  $\vec{k}$ -Punkte als in der kubischen Zelle. Der Vergleich der unabhängigen hexagonalen Komponenten gemäß der obigen Relation zeigt eine hervorragende Übereinstimmung aller Spektren über den gesamten Energiebereich, was als deutlicher Hinweis auf die erreichte Konvergenz der Ergebnisse zu werten ist.

Da die Relation  $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega) = -2\chi_{xzx}^{(2)}(\omega)$  des kubischen Polytyps aus der Transformation der kubischen in die hexagonalen Koordinaten resultiert, sollte sie für hexagonale Polytypen nicht bzw. mit zunehmender Hexagonalität weniger erfüllt sein. In Abb. 5.9 ist das polytypabhängige Verhältnis  $-\chi_{zzz}^{(2)}/\chi_{xzx}^{(2)}$  der Komponenten im statischen Grenzfall dargestellt. Offensichtlich ist die Gültigkeit der Relation auf 3C beschränkt, die Abweichung davon steigt mit der Hexagonalität. Bei maximaler Hexagonalität (2H) finden wir sogar ein vertauschtes Größenverhältnis der Komponenten:  $\chi_{zzz}^{(2)}(0)$  ist jetzt kleiner als  $|\chi_{xzx}^{(2)}(0)|$ . Die Abhängigkeit des Verhältnisses der Komponenten von der Hexagonalität ist nicht linear, sondern eher parabolisch. Dieses Verhalten korrespondiert mit dem der dielektrischen Konstanten und deren Differenz der beiden Komponenten des dielektrischen Tensors (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Im Vergleich unserer mit anderen theoretischen Ergebnissen [R98'2, CL94] in Abb. 5.9 ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, obwohl die absoluten Werte der SHG-Koeffizienten der verschiedenen Arbeiten durchaus variieren (siehe Tab. 5.3). Das Verhältnis der statischen Komponenten ist offensichtlich viel weniger sensibel gegenüber methodischen Unterschieden in der Berechnung als die einzelnen Komponenten selbst, was auf die Kompensation der Abweichungen im Verhältnis der Komponenten zurückzuführen ist.

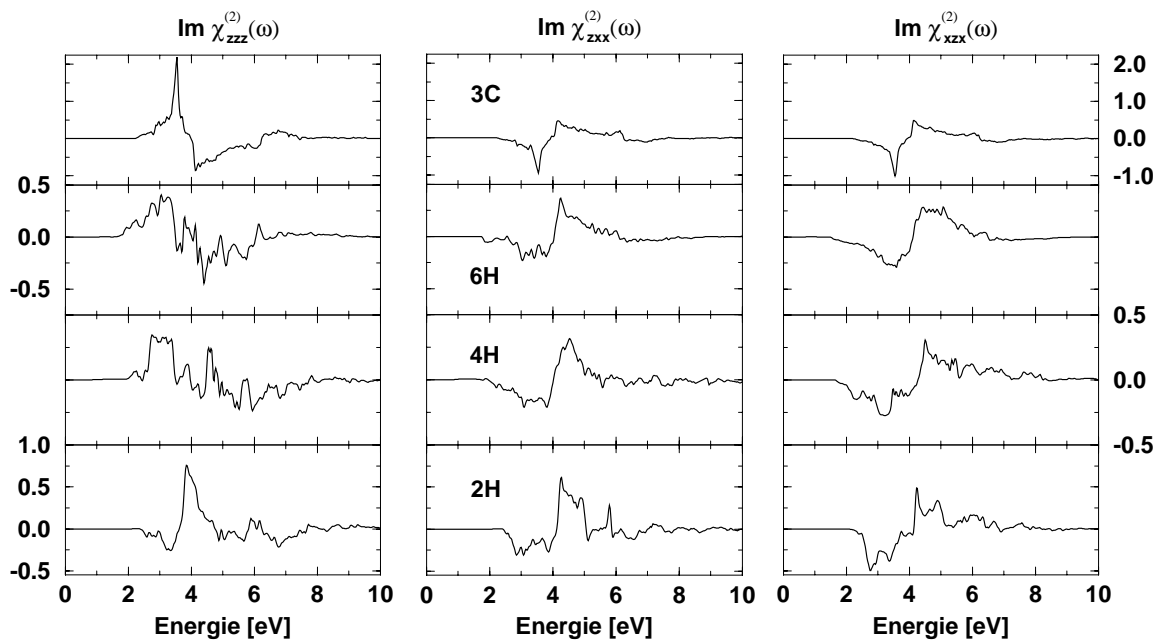


Abbildung 5.10: Imaginärteil der Komponenten der SHG-Suszeptibilität (in  $10^{-6}$  esu) der Polytypen.

### 5.2.2 Einfluß des Polytypismus auf die SHG-Spektren

In Abb. 5.10 sind die Imaginärteile der drei unabhängigen Komponenten der SHG-Suszeptibilität der Polytypen dargestellt. Offensichtlich variieren die Spektren in Abhängigkeit von Polytyp und Komponente deutlicher als im linearen Fall, z.T. treten grundlegende Veränderungen der spektralen Linienform auf. Damit reflektieren auch die SHG-Spektren der SiC-Polytypen klar die im Vergleich zur DF wesentlich sensiblere Abhängigkeit der SHG-Suszeptibilität von der atomaren und elektronischen Struktur. Dieses Ergebnis resultiert natürlich aus der gestiegenen Anzahl beteiligter Bänder, was den polytypspezifischen Einfluß der Elektronenstruktur auf die optischen Eigenschaften verstärkt. Die deutlich gestiegene Anzahl ausgeprägter Peaks in den SHG-Spektren, verglichen mit den Imaginärteilen der DF, stellt eine Konsequenz der gestiegenen Zahl möglicher Resonanzen (bei  $2\hbar\omega$ ,  $\hbar\omega$  und bzgl. der Energienenner) dar.

Im Vergleich der SHG-Spektren in Abb. 5.10 zeigt die  $zzz$ -Komponente die stärksten polytypbedingten Veränderungen, was analog zum linearen Fall die Tatsache widerspiegelt, daß die Polytypen parallel zur Stapelachse, also in  $z$ -Richtung, wesentlich in ihrer geometrischen Struktur differieren. Die weitgehende Ähnlichkeit der Spektren der  $zxx$ - und  $xzx$ -Komponente jeweils eines Polytyps verdeutlicht die scheinbare physikalische Äquivalenz zwischen einer Anregung der zweiten Harmonischen in  $x$ -Richtung durch äußere Felder mit  $z$ - und  $x$ -Polarisation und einer Anregung in  $z$ -Richtung durch solche mit jeweils  $x$ -Polarisation, was allerdings nur im statischen Grenzfall exakt gilt. Die Ähnlichkeit der beiden Komponenten über einen weiten Spektralbereich nimmt ebenfalls mit steigender Hexagonalität ab. Darüber hinaus wird wie im linearen Fall besonders in den Spektren der  $zzz$ -Komponente der Einfluß der Hexagonalität an der starken Variation der spektralen Linienform sichtbar. Diese resultiert aus der Kristallfeldaufspaltung der Bänder, die einerseits Verschiebungen der energetischen Positionen der Peaks bedingt, andererseits über die zunehmende Ausprägung des  $p_{xy}$ -Charakters der oberen bzw. des  $p_z$ -Charakters

der unteren Valenzbänder die optischen Übergangsmatrixelemente und damit die Intensität der Übergänge verändert. Den Matrixelementen kommt dabei der wesentliche Einfluß bei der Variation der Linienform zu, welcher durch die in die SHG-Suszeptibilität eingehenden Energienenner verstärkt wird. In den Spektren der anderen Komponenten ist der Einfluß der Hexagonalität von geringerer Bedeutung, beide Komponenten besitzen im wesentlichen einen negativen niederenergetischen (um 3.5 eV) und einen positiven hochenergetischen (um 4.2 eV) Peak, deren Positionen jedoch mit zunehmender Hexagonalität leicht zu niedrigeren bzw. höheren Energien verschoben werden. Die Spektren des 2H weichen für alle Tensorkomponenten deutlich von denen der anderen Polytypen ab, was den offenbar sehr wesentlichen Einfluß der Hexagonalität zeigt.

In den  $zxx$ - und  $xzx$ -Komponenten der Imaginärteile der SHG-Suszeptibilität wird, ebenfalls analog zum linearen Fall, vor allem der Effekt der Bänderfaltung an der mit wachsender Zellengröße zunehmenden Verbreiterung der Hauptpeaks offensichtlich. Dieser Effekt ist in den Spektren der  $zzz$ -Komponente in geringerem Maße zu finden; wir beobachten hier mit wachsender Zellengröße eher eine Zunahme an Peaks, die mit einer relativen Intensitätsverringerung der Hauptpeaks (im Vergleich zu den Spektren der extremen Polytypen 3C und 2H) verbunden ist. Das Verhalten der  $zzz$ -Spektren der verschiedenen Polytypen verdeutlicht das insbesondere für diese Komponente ausgeprägte Wechselspiel zwischen Hexagonalität und Bandfaltungseffekt, das in Verbindung mit der Sensibilität der Energienenner die komplizierte Linienform dieser Komponente bedingt.

In Abb. 5.11(a) sind polytypenabhängig die Imaginärteile der  $zzz$ -Komponente mit denen einer effektiven DF  $\text{Im } \varepsilon_{zz}^{eff}(\omega) = \text{Im } \varepsilon_{zz}(2\omega)/25 + \text{Im } \varepsilon_{zz}(\omega)/100$  verglichen, welche in Anlehnung an den kubischen Fall (Abb. 5.4) eine Überlagerung von  $2\omega$ - und  $\omega$ -Beitrag zur Simulation des SHG-Spektrums darstellt. Die SHG-Spektren werden im niederenergetischen Bereich mit sinkender Hexagonalität zunehmend besser durch die  $\text{Im } \varepsilon_{zz}^{eff}$ -Spektren beschrieben, da die Veränderungen der Bandstruktur mit der Hexagonalität für bandkannennahe Zustände, also in der Nähe der direkten Energielücke, geringer sind als für entferntere Zustände: während die "SHG-Absorptionskante" für alle Polytypen in beiden verglichenen Spektren übereinstimmt, werden darüber hinaus die SHG-Spektren des 4H(6H,3C) bis zu immer größeren Energien von 0.5(1.0,1.7) eV oberhalb des Einsetzens der Absorption durch  $\text{Im } \varepsilon_{zz}^{eff}$  reproduziert. Ebenso nimmt die Ähnlichkeit der spektralen Linienformen der jeweils verglichenen Spektren mit sinkender Hexagonalität zu. Insgesamt ist der Vergleich mit einer solchen effektiven DF, oder eine Zerlegung des SHG-Spektrums in  $2\omega$ - und  $\omega$ -Beiträge, für die hexagonalen Polytypen vor allem geeignet, eine Orientierung über den elektronischen Ursprung ausgeprägter Peaks im Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität zu geben, welche jedoch nur im Fall kubischer Symmetrie eine vernünftige Analyse bzgl. einzelnen Beiträge konkreter elektronischer Übergänge erlaubt.

Anhand Abb. 5.11(a) können einige Peaks der SHG-Spektren elektronischen Übergängen zugeordnet werden<sup>4</sup>, wobei wir uns der Einfachheit halber auf den Spektralbereich bis 4 eV beschränken, in welchem nur  $2\omega$ -Beiträge auftreten. Die niederenergetische Flanke des SHG-Spektrums des 6H-Polytyps bis 2 eV resultiert wesentlich aus den Übergängen

<sup>4</sup>Zur Interpretation des SHG-Spektrums des kubischen Polytyps vgl. Abschnitt 5.1.5.

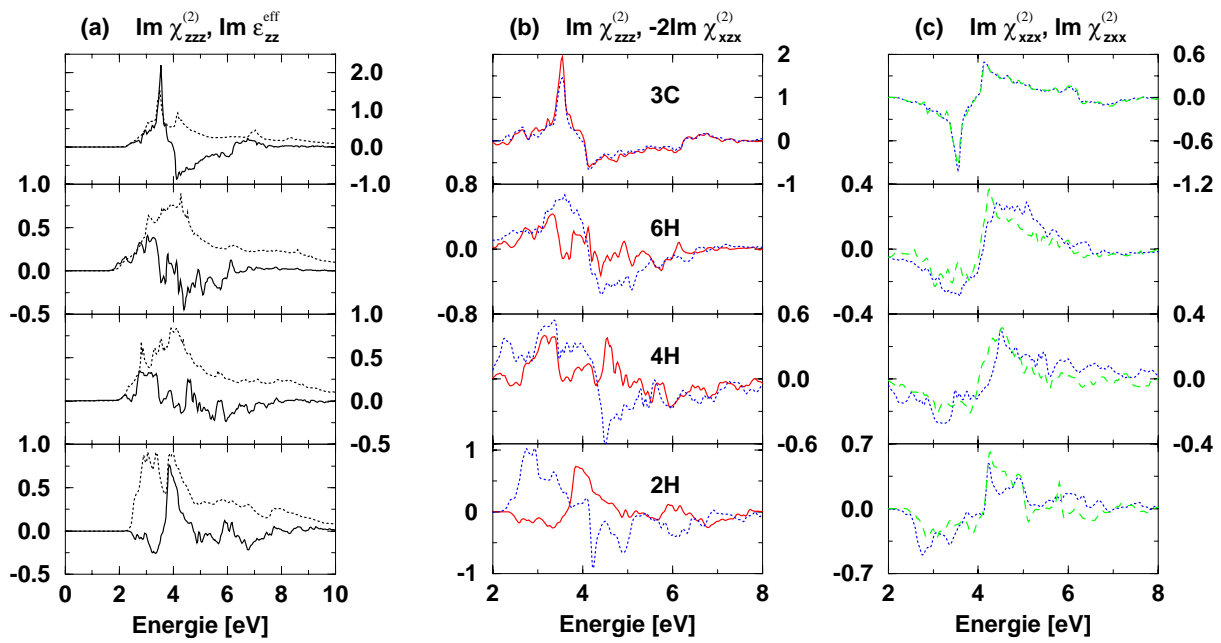


Abbildung 5.11: Vergleich (a) der Komponenten  $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$  (durchgezogen) mit dem Imaginärteil  $\text{Im } \varepsilon_{zz}^{\text{eff}}(\omega)$  einer effektiven DF (gepunktet), (b) der Komponenten  $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega)$  (rot) und  $\chi_{xzx}^{(2)}(\omega)$  (blau), sowie (c) der Komponenten  $\chi_{xzx}^{(2)}(\omega)$  (blau) und  $\chi_{zxx}^{(2)}(\omega)$  (grün); für alle Polytypen.

$L_{1,2,3,4v} \rightarrow L_{1,3c}$ , der Peak bei 3 eV aus dem Übergang  $\Gamma_{6v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ . Zum Peak des SHG-Spektrums des 4H-Polytyps bei 2.7 eV tragen vor allem die Übergänge  $\Gamma_{6v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ ,  $K_{2v} \rightarrow K_{2c}$  und  $A_{5,6v} \rightarrow A_{1,3c}$  bei. Die sehr kleinen positiven Peaks bei 2.2 eV (bzw. bei 2.0 eV und 2.3 eV) in den SHG-Spektren des 4H- (bzw. des 6H-) Polytyps führen wir in Übereinstimmung mit Lambrecht et al. [R98'2] vorwiegend auf Übergänge auf der  $LM$ -Geraden zurück. Der ausgeprägte positive Peak bei 4 eV im SHG-Spektrum des 2H resultiert vor allem aus dem Übergang  $\Gamma_{5v} \rightarrow \Gamma_{1c}$ . Die im  $\text{Im } \varepsilon_{zz}^{\text{eff}}$ -Spektrum des 2H ausgeprägten Peaks bei 2.5...3 eV, die aus den Übergängen  $\Gamma_{6v} \rightarrow \Gamma_{1c}$  und  $K_{2v} \rightarrow K_{2c}$  resultieren, besitzen im SHG-Spektrum eine geringe Intensität und sind darüber hinaus negativ, offensichtlich infolge eines negativen Vorzeichens der Matrixelemente dieses Übergangs. Eine relativ vollständige Interpretation der SHG-Spektren, wie sie im linearen Fall prinzipiell möglich ist, ist jedoch einerseits aufgrund der drei beteiligten Bänder, andererseits aufgrund des Wechselspiels von Hexagonalität und Bänderfaltung sowie der Überlagerung von  $2\omega$ - und  $\omega$ -Term sehr kompliziert, insbesondere für die hexagonalen Polytypen, und soll aufgrund fehlender Meßergebnisse in diesem Spektralbereich nicht fortgeführt werden.

Im direkten Vergleich der frequenzabhängigen Komponenten entsprechend der Symmetrirelation (5.3), der in Abb. 5.11(b) dargestellt ist, werden die polytypbedingten Veränderungen der Spektren besonders deutlich. Die Relation  $\chi_{zzz}^{(2)}(\omega) = -2\chi_{xzx}^{(2)}(\omega)$  wird mit zunehmender Hexagonalität weniger erfüllt. Auch die Relation  $\chi_{xzx}^{(2)}(\omega) = \chi_{zxx}^{(2)}(\omega)$  ist nur für 3C exakt erfüllt; trotz zunehmender Abweichungen zeigen jedoch beide Komponenten auch für maximale Hexagonalität noch deutliche Ähnlichkeiten.

Da nur der Absolutbetrag der SHG-Suszeptibilität direkten Messungen zugänglich ist, sind dessen berechnete Spektren für die drei unabhängigen Komponenten in Abb. 5.12 dargestellt. An diesen sind dieselben Effekte und Trends zu beobachten, die bereits an den

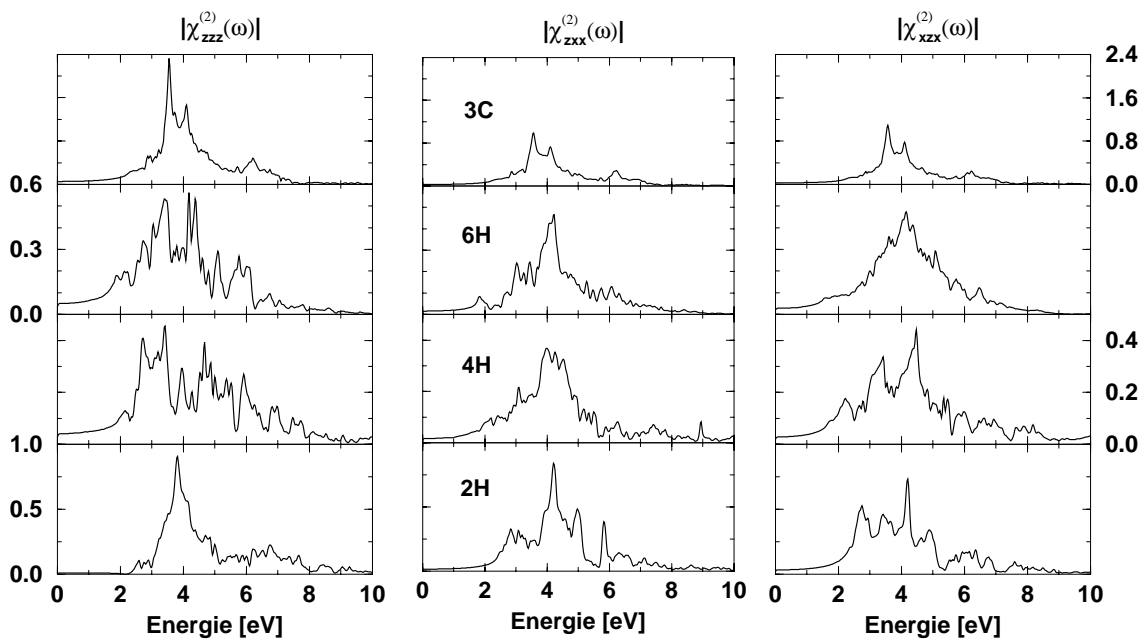


Abbildung 5.12: Absolutbeträge der Komponenten der SHG-Suszeptibilität (in  $10^{-6}$  esu) der Polytypen.

Spektren der Imaginärteile diskutiert wurden. Zum einen bewirkt der Effekt der Bänderfaltung eine mit wachsender Zellengröße zunehmende Verbreiterung und spektrale Feinstruktur, zum anderen wird vor allem an der  $zzz$ -Komponente der Einfluß der Hexagonalität auf die Linienform des Spektrums deutlich, wobei das Zusammenspiel beider Einflüsse offensichtlich erheblich stärker als im linearen Fall ist. Für die  $zzz$ -Komponente finden wir in Analogie zu den Imaginärteilen der  $||$ -Komponente des DT eine größere Ähnlichkeit der Linienformen zwischen den Spektren der extremen Polytypen 3C und 2H im Vergleich zu denen der „Übergangs-“ Polytypen 4H und 6H.

Es muß betont werden, daß die von uns berechneten SHG-Spektren (sowohl der Absolutbeträge als auch der Imaginärteile) sehr gut mit den Ergebnissen aus Ref. [R98'2] übereinstimmen, obwohl unterschiedliche numerische Beschreibungen verwendet wurden und in Ref. [R98'2] auch Intraband-Übergänge berücksichtigt wurden. Letztere üben damit offensichtlich keinen wesentlichen Einfluß auf die Spektren aus.

### 5.2.3 Statischer Grenzfall

In Tab. 5.3 sind die SHG-Koeffizienten  $\chi_{zzz}^{(2)}(0)$  und  $\chi_{xzx}^{(2)}(0)$  der Polytypen angegeben, wobei als Einheit pm/V anstatt  $10^{-8}$  esu verwendet wurde<sup>5</sup>, um den Anschluß an die Literatur zu gewährleisten. Die SHG-Koeffizienten enthalten die virtuellen-Elektron- und die virtuellen-Loch-Beiträge, (ebenso die Arbeiten [CL94, R98'2]). Die angegebenen Werte der  $xzx$ -Komponente wurden durch Mittelung der (leicht differierenden) Invarianten  $\chi_{zxx}^{(2)}(0)$  und  $\chi_{xxz}^{(2)}(0)$  erhalten, deren symmetriebedingte Gleichheit numerisch aufgrund der Beschränkung der  $\vec{k}$ -Raum-Integration auf eine endliche Anzahl an  $\vec{k}$ -Punkten nicht exakt erfüllt werden konnte.

Die Anisotropie des SiC kommt in den SHG-Koeffizienten deutlicher zum Ausdruck als in

<sup>5</sup>Die Umrechnung erfolgt gemäß  $10^{-8}$  esu  $\cong 4.19$  pm/V.

Polytyp	2H		4H		6H		3C	
Hexagonalität	100 %		50 %		33 %		0 %	
	$\chi_{zzz}^{(2)}$	$\chi_{xxz}^{(2)}$	$\chi_{zzz}^{(2)}$	$\chi_{xxz}^{(2)}$	$\chi_{zzz}^{(2)}$	$\chi_{xxz}^{(2)}$	$\chi_{zzz}^{(2)}$	$\chi_{xxz}^{(2)}$
hier	4.5	-7.1	15.5	-9.7	18.1	-9.8	20.4	-10.2
mit QTK	2.5	-5.2	10.4	-7.6	13.5	-8.0	10.5	-6.3
[R98'2] (Theo.)	3.6	-6.1	14.5	-8.9	17.8	-9.7	20.2	-10.1
mit Scissors	2.5	-3.9	9.2	-5.7	11.4	-6.3	13.0	-6.5
[CL94] (Theo.)	8.6	-13.2	23.3	-14.8	27.6	-15.0	28.2	-14.2
mit Scissors	5.8	-8.8	15.6	-10.0	18.6	-10.4	18.4	-9.2
[L70]* (Theo.)	$\chi_{zzz}^{(2)} = -166, \chi_{xxz}^{(2)} = 84$							
[K70]* (Theo.)	$\chi_{zzz}^{(2)} = -80, \chi_{xxz}^{(2)} = 40$							
[NS97] (Exp.)	–	–	–	–	$40 \pm 16$		–	–
[LL95] (Exp.)	–	–	–	–	$\pm 86$	$\mp 8.6$	–	–
[MN72]* (Exp.)	$\chi_{zzz}^{(2)} < 0, \chi_{xxz}^{(2)} > 0$							
[SP71]* (Exp.)	$\chi_{zzz}^{(2)} = \pm 33, \chi_{xxz}^{(2)} = \mp 20$							

Tabelle 5.3: SHG-Koeffizienten  $\chi_{zzz}^{(2)}(0)$  und  $\chi_{xxz}^{(2)}(0)$  (in pm/V) der Polytypen, in DFT-LDA bzw. unter Berücksichtigung von QTK, im Vergleich mit anderen theoretischen (Theo.) und experimentellen (Exp.) Ergebnissen.

\* Diese Ergebnisse wurden polytypunabhängig berechnet [L70, K70] bzw. an einer Probe unbekannten Polytyps (möglicherweise 15R) gemessen [SP71, MN72].

den dielektrischen Konstanten: die Komponenten unterscheiden sich neben der absoluten Größe ihrer Werte aus Symmetriegründen (Rel. (5.3)) auch in den Vorzeichen. Völlig analog zum linearen Fall spiegeln die Koeffizienten klar den Einfluß der Hexagonalität wider: sowohl die absoluten Werte der Koeffizienten beider Komponenten als auch deren Differenz sinkt mit wachsender Hexagonalität, wobei wir eine näherungsweise parabolische Abhängigkeit der SHG-Koeffizienten von der Hexagonalität beobachten. Auch das Größenverhältnis  $|\chi_{zzz}^{(2)}(0)/\chi_{xxz}^{(2)}(0)|$  nimmt mit wachsender Hexagonalität monoton ab und wird für 2H kleiner als 1 (vgl. Abb. 5.9). Letzteres beruht möglicherweise auf den mit steigender Hexagonalität abnehmenden Beiträgen der *M*-Punkt-Übergänge relativ zu denen der *K*-Punkt-Übergänge, insbesondere in der *zzz*-Komponente und für niedrigere Energien, da erstere zu den SHG-Koeffizienten wesentliche Beiträge liefern.

In Tab. 5.3 sind zum Vergleich andere theoretische und experimentelle SHG-Koeffizienten angegeben. Die Vorzeichen der Resultate aus Ref. [CL94] sind entgegengesetzt angegeben als ursprünglich publiziert; die in dieser Arbeit verwendete entgegengesetzte Orientierung der Atompositionen für Si und C in den Elementarzellen verursachte einen unphysikalischen Widerspruch der Vorzeichen dieser Arbeit zu den von uns und in Ref. [R98'2] ermittelten Vorzeichen.

Wir finden eine sehr gute Übereinstimmung unserer SHG-Koeffizienten mit den Ergebnissen der anderen *ab initio* Rechnungen [CL94, R98'2], wobei die geringen Abweichungen der Ergebnisse aus Ref. [CL94] wahrscheinlich auf der Berücksichtigung von Lokalfeldefekten in dieser Arbeit beruhen. Die polytypunabhängig aus Bindungsladungsmodellen gewonnenen Resultate der älteren theoretischen Arbeiten [L70, K70] weichen erheblich

von unseren bzw. allgemein von den neueren ab. Außerdem ergibt sich eine sehr gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, wenngleich die Meßergebnisse aufgrund ihrer geringen Anzahl und der wenigen untersuchten Polytypen eher orientierenden Charakter besitzen. Ungeklärt ist allerdings noch die Frage nach den exakten Vorzeichen der einzelnen Komponenten, insbesondere wegen der diesbezüglichen Uneinigkeit der experimentellen Ergebnisse. Die von uns und Lambrecht et al. [R98'2] gefundenen Vorzeichen werden mehrheitlich durch die Experimente bestätigt.

An dieser Stelle muß nochmals ausdrücklich die hervorragende Übereinstimmung der verschiedenen Ergebnisse auch für die SHG-Koeffizienten der SiC-Polytypen in Theorie und Experiment betont werden. Das gilt insbesondere auf theoretischem Gebiet, obwohl unterschiedliche Methoden zur Beschreibung der zugrundeliegenden Bandstruktur verwendet werden (ebene-Wellen-Pseudopotential-Methode bzw. LMTO-ASA-Methode, unterschiedliche Pseudopotentiale, verschiedene Gitterkonstanten), und verdeutlicht die erreichte hohe Genauigkeit der verwendeten theoretischen und numerischen Methoden zur Beschreibung optischer Eigenschaften, insbesondere auch der SHG-Suszeptibilität.

#### 5.2.4 Quasiteilchenkorrekturen

Auch für die hexagonalen Polytypen haben wir bei der Berechnung der SHG-Suszeptibilität Anregungseffekte mittels Quasiteilchenkorrekturen einbezogen. Dies ist unseres Wissens der erste Versuch, in nichtlinearen optischen Eigenschaften über eine Scissors-Näherung hinaus auch bandindex- und wellenvektorabhängige QTK (in GW-Näherung) zu berücksichtigen.

Der Einfluß der QTK auf die statischen SHG-Koeffizienten ist in Tab. 5.3 dargestellt. Wie im linearen Fall werden die absoluten Werte der SHG-Koeffizienten beider Komponenten durch die QTK deutlich verkleinert. Die Reduktion der Werte beträgt in GWA polytypabhängig  $35 \pm 10\%$  und in Scissors-Näherung für 3C etwa  $25\%^6$ , womit die Wirkung des Scissors-Operators etwas geringer als die der bandindex- und wellenvektorabhängigen QTK ist. Der Vergleich unserer SHG-Koeffizienten mit den Ergebnissen anderer Arbeiten [R98'2, CL94] zeigt eine gute Übereinstimmung; Lambrecht et al. [R98'2] und Chen et al. [CL94] finden bei Anwendung von Scissors-Operatoren ebenfalls Reduktionen der absoluten Werte um 35%. Die vergleichsweise geringe polytypbedingte Variation der relativen Reduktionen in diesen beiden Arbeiten resultiert aus der Verwendung einheitlicher [R98'2] bzw. nahezu konstanter [CL94] Scissors-Operatoren für alle Polytypen, während die von uns gefundene polytypabhängige Variation der relativen Reduktionen der gestiegenen Sensibilität der SHG-Suszeptibilität bzgl. Veränderungen in der elektronischen Struktur Rechnung trägt.

In Abb. 5.13 sind die DFT-LDA-Spektren der Imaginärteile der SHG-Suszeptibilität im Vergleich mit den bandindex- und wellenvektorabhängige QTK enthaltenden Spektren dargestellt. Erwartungsgemäß bewirken die QTK eine Verschiebung der Spektren

---

<sup>6</sup>Die Abweichung dieses Wertes von dem in der kubischen Zelle gefundenen für 3C resultiert z.T. aus den unterschiedlichen  $\vec{k}$ -Punkt-Sätzen, z.T. aus der rechentechnisch bedingten (relativ) geringen Anzahl von Leitungsbändern bei Verwendung der 3H-Zelle.



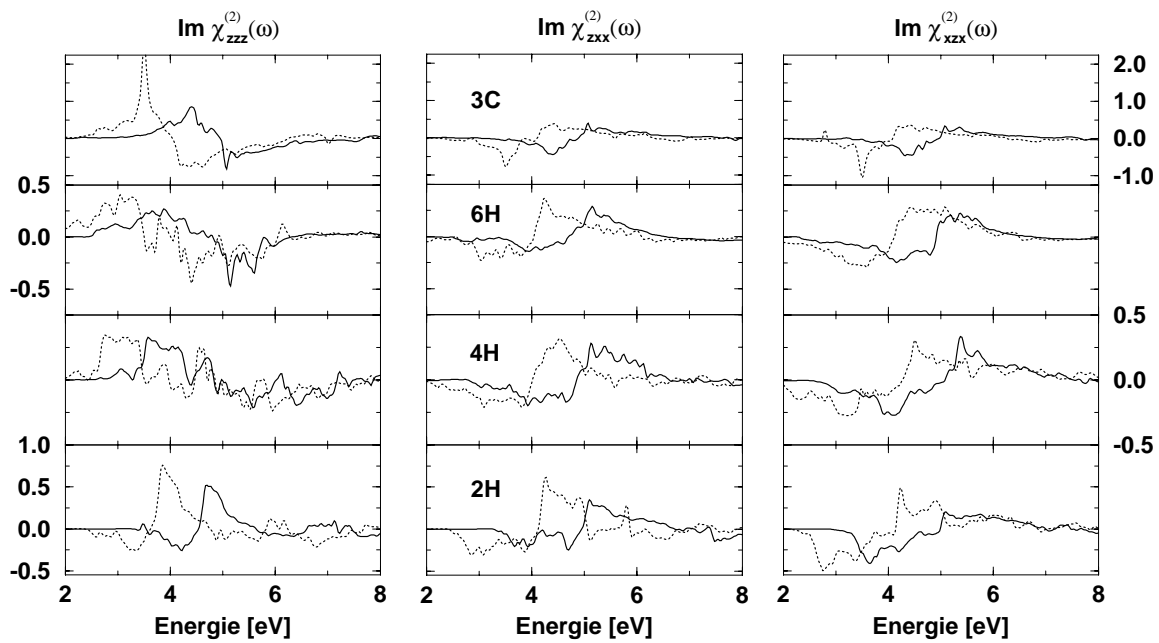


Abbildung 5.13: Quasiteilchenkorrekturen zum Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität (in  $10^{-6}$  esu) der Komponenten aller Polytypen. Dargestellt sind Spektren in DFT-LDA (gepunktet) und in GWA (durchgezogen).

zu höheren Energien hin, welche einheitlich für alle Polytypen und Komponenten etwa 0.8... 0.9 eV beträgt, wie Vergleiche der Hauptpeaks der jeweiligen Spektren ergeben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des kubischen Polytyps entsprechen diese mittleren Verschiebungen den halben Werten jener, die bei der Korrektur der DF der hexagonalen Polytypen auftraten (1.6...1.7 eV), was wieder die Dominanz der  $2\omega$ -Terme widerspiegelt. Bei Berücksichtigung der QTK bleibt die grundlegende Linienform der SHG-Spektren i.allg. erhalten, und eine leichte Intensitätsverringerng um etwa 30% tritt auf, welche auch die Reduktion der SHG-Koeffizienten bedingt. Während im Imaginärteil der DF die QTK nur eine geringfügige Verbreiterung der niederenergetischen Flanke der Hauptpeaks verursachen, treten in den Imaginärteilen der SHG-Suszeptibilität deutliche Veränderungen auf, die sich in einer teilweisen Umverteilung der relativen Intensitäten und im Verschwinden oder Neuauftreten kleinerer Peaks äußern. Ein anschauliches Beispiel dafür stellen die  $zzz$ -Komponenten der Polytypen 4H und 6H aufgrund ihrer vielen Bänder in der Brillouinzone dar; die beschriebenen Effekte sind aber in den Spektren aller Polytypen und Komponenten zu beobachten. Deren Ursache liegt, wie schon erwähnt, in dem zusätzlichen dritten Band der Zwischenzustände begründet, welches am SHG-Prozeß beteiligt ist. Anschaulich gesprochen sollte die Anwendung von QTK nur auf die die energieerhaltenden  $\delta$ -Funktionen bestimmenden Bandenergien ähnlichen Einfluß auf die Imaginärteile der SHG-Suszeptibilität ausüben wie auf diejenigen der DF. Die zusätzliche Korrektur der dritten Energie im SHG-Fall bewirkt sozusagen eine "Modulation" des (hinsichtlich der beiden anderen Energien bereits korrigierten) Imaginärteils der SHG-Suszeptibilität über die von allen drei Energien abhängigen Energienenner, wobei das Zusammenspiel von  $2\omega$ - und  $\omega$ -Termen als verstärkender Faktor hinzu kommt und zur Auslöschung oder Verstärkung von Peaks in der Größe derjenigen der  $\omega$ -Beiträge führen kann.

In Abb.5.14 sind am Beispiel des 3C-Polytyps und für alle Komponenten die Ima-

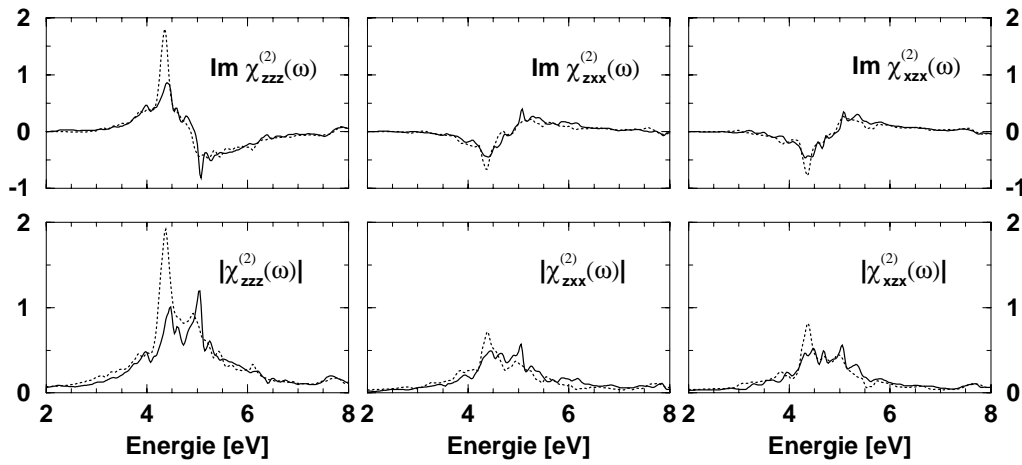


Abbildung 5.14: Quasiteilchenkorrekturen zum Imaginärteil und Absolutbetrag der SHG-Suszeptibilität (in  $10^{-6}$  esu) der Komponenten des 3C-SiC. Dargestellt sind Spektren mit QTK in GWA (durchgezogen) und in Scissors-Näherung (gepunktet).

ginärteile der SHG-Suszeptibilität mit bandindex- und wellenvektorabhängigen QTK und solchen in der Scissors-Näherung verglichen. Dabei verwenden wir den Scissors-Operator von  $\delta = 1.68$  eV, welchen wir im linearen Fall aus der Angleichung der energetischen Positionen der Hauptpeaks des Imaginärteils der DF an diejenigen des GWA-Spektrums erhalten haben, und der damit der mittleren Gap-Aufweitung durch die GWA entspricht. Im Abschnitt 5.1.7 wurde dieser Vergleich bereits für in der *fcc*-Symmetrie berechnete Spektren durchgeführt; hier vergleichen wir die unter Verwendung von  $\vec{k}$ -Punkten der hexagonalen Symmetrie erhaltenen Ergebnisse für die drei unabhängigen hexagonalen Tensorkomponenten.

Erwartungsgemäß finden wir eine grundlegende Übereinstimmung der verglichenen Spektren jeweils einer Komponente. Insbesondere im Spektralbereich der Hauptpeaks (bei 4.3 und 5.1 eV) reproduziert die Scissors-Näherung die Linienformen der vollen GWA-Spektren jedoch offensichtlich nicht hinreichend. Die SHG-Spektren der Scissors-Näherung erscheinen vergleichsweise geglättet, mit Ausnahme des niederenergetischen Hauptpeaks. Dessen deutliche Überschätzung der Intensität deutet darauf hin, daß die Dispersion der Bandstruktur im Bereich der diesen Peak verursachenden  $E_1, E_0, \Sigma$ -Übergänge durch die bandindex- und wellenvektorabhängigen QTK deutlich modifiziert wird, im Gegensatz zum Einfluß des Scissors-Operators. Die Veränderungen in der Dispersion durch die  $n$ - und  $\vec{k}$ -abhängigen Korrekturen haben drei wesentliche Konsequenzen: einerseits ändern sich die Zustandsdichten, andererseits die Oszillatorstärken der Übergänge aufgrund der veränderten Bandabstände, drittens variieren die Energienenner. Dabei wird der (neben der grundlegenden Verschiebung) wesentliche Einfluß auf die SHG-Spektren u.E. über die Variation der Oszillatorstärken und Energienenner vermittelt. Aufgrund der fehlenden  $n$ - und  $\vec{k}$ -Abhängigkeit treten diese Effekte bei der Anwendung eines Scissors-Operators nicht auf, bzw. die relative Änderung der Oszillatorstärken und Energiedifferenzen zueinander ist konstant, wodurch die vergleichsweise Glättung der spektralen Linienform des SHG-Spektrums in der Scissors-Näherung bedingt wird.

Da wir dieses Ergebnis unabhängig von der zugrundeliegenden Symmetrie der Ele-

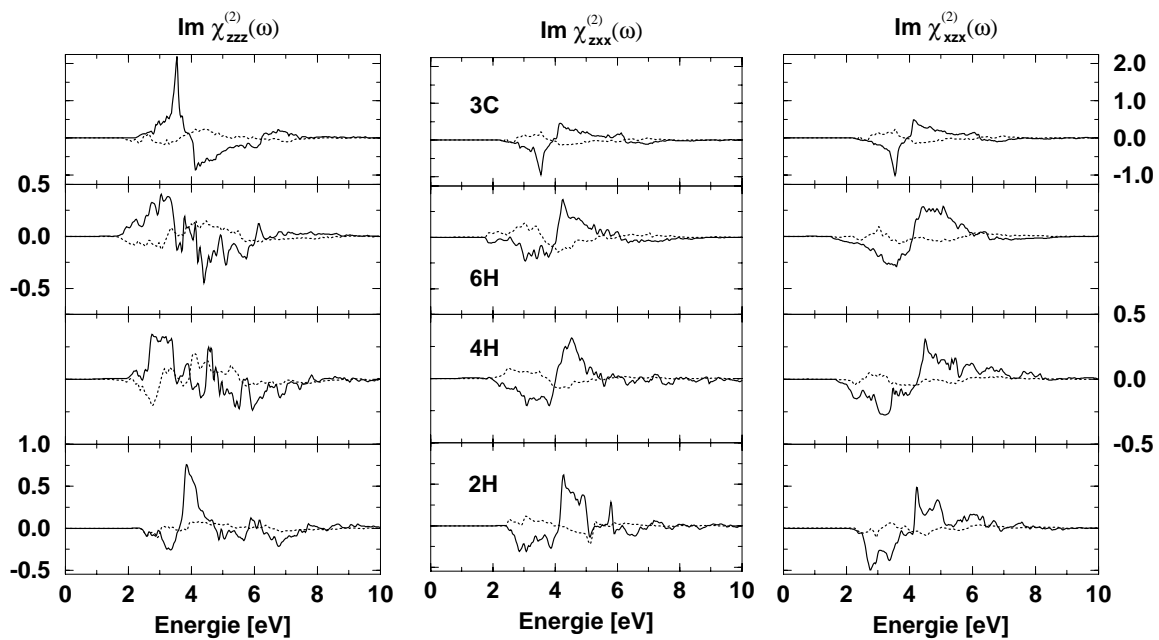


Abbildung 5.15: Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität (in  $10^{-6}$  esu) der Komponenten aller Polytypen. Dargestellt sind die virtuellen-Elektronenbeiträge (durchgezogen) und die virtuellen-Lochbeiträge (gepunktet).

mentarzelle und der verwendeten  $\vec{k}$ -Punkte erhalten, können wir davon ausgehen, daß es sich bei den beobachteten Differenzen zwischen den SHG-Spektren in GWA und in Scissors-Näherung tatsächlich um einen physikalischen Effekt und nicht nur um numerische Abweichungen handelt. Damit ist die Scissors-Näherung tatsächlich deutlich weniger zur Simulation von Anregungseffekten in SHG-Spektren geeignet als in jenen der DF. Dies wird im Vergleich der ebenfalls in Abb. 5.14 dargestellten Absolutbeträge der SHG-Spektren noch offensichtlicher: während die spektralen Positionen der Hauptpeaks in GWA und Scissors-Näherung übereinstimmen, werden die Intensitäten des Niederenergie- (Hochenergie-) Peaks des GWA-Spektrums in der Scissors-Näherung klar überschätzt (unterschätzt). Mit anderen Worten ist die Scissors-Näherung zur Interpretation experimenteller SHG-Spektren im spektralen Bereich der Hauptresonanzen prinzipiell eher ungeeignet. Analoge Rechnungen zum 2H-Polytyp bestätigen dieses Ergebnis und weisen darauf hin, daß mit einer wachsenden Anzahl ausgeprägter Peaks vergleichbarer Intensität in den SHG-Spektren die Anwendbarkeit der Scissors-Näherung sinkt. Da Messungen der SHG-Suszeptibilität bisher und wahrscheinlich auch in naher Zukunft vorwiegend im nichtabsorbierenden Spektralbereich durchgeführt werden, ist dieses Ergebnis vorerst nur von theoretischer Bedeutung.

### 5.2.5 Beitrag der virtuellen Löcher

Bisher wurde der Einfluß der virtuellen-Loch-Beiträge ( $c_{vv'}$ ) auf die SHG-Suszeptibilität nur für Materialien mit Zinkblende-Symmetrie untersucht; dieser Frage gehen wir jetzt auch für die hexagonale Symmetrie nach. In Abb. 5.15 sind die Spektren der Imaginärteile der  $c_{vv'}$ -Beiträge mit denen der virtuellen-Elektronenbeiträge ( $c_{cc'}$ ) für alle Polytypen und Komponenten verglichen. Wie für die kubischen Materialien gefunden sind die  $c_{vv'}$ -Beiträge eine Größenordnung kleiner als  $c_{cc'}$ -Beiträge, als Konsequenz der unterschied-

Polytyp Hexagonalität	2H 100 %		4H 50 %		6H 33 %		3C 0 %	
	$\chi_{zzz}^{(2)}$	$\chi_{xxz}^{(2)}$	$\chi_{zzz}^{(2)}$	$\chi_{xxz}^{(2)}$	$\chi_{zzz}^{(2)}$	$\chi_{xxz}^{(2)}$	$\chi_{zzz}^{(2)}$	$\chi_{xxz}^{(2)}$
$cc'v$	4.7	-12.0	16.9	-10.4	20.9	-10.1	21.8	-11.4
$vv'c$	-0.3	4.9	-1.4	0.7	-2.8	0.3	-1.4	1.2
$\frac{vv'c}{cc'v+vv'c} [\%]$	6.8	69.0	9.0	7.2	15.5	3.1	6.8	11.8

Tabelle 5.4: Virtuelle-Loch-Beiträge ( $cvv'$ ) und virtuelle-Elektron-Beiträge ( $vcc'$ ) zu den statischen SHG-Koeffizienten (in  $10^{-8}$  esu) der Polytypen.

lichen Oszillatorstärken der  $v - v'$ - bzw. der  $c - c'$ -Übergänge (vgl. Bandstrukturen in Abb. C.3), und von entgegengesetztem Vorzeichen. Die Spektren der  $cvv'$ -Beiträge zeigen sich in derselben Weise, aber – aufgrund ihrer viel geringeren Intensitäten – weniger stark durch Anisotropie, Hexagonalität und Zellengröße beeinflusst als die  $vcc'$ -Spektren.

Aus der Überlagerung beider Beiträge resultiert für die  $xxz$ - und  $zxx$ -Komponenten jeweils das geringfügig modifizierte Spektrum der  $vcc'$ -Beiträge, ähnlich den Ergebnissen für die kubischen Materialien. In der  $zzz$ -Komponente ergeben sich aufgrund der Vielzahl von Peaks insbesondere in den 4H- und 6H-Spektren etwas größere Abweichungen des resultierenden vom  $vcc'$ -Spektrum, welche aber keine grundlegenden Veränderungen der Linienformen bedingen. Insgesamt verursachen die  $cvv'$ -Beiträge im Gesamtspektrum auch für die verschiedenen hexagonalen Polytypen nur quantitative, keine qualitativen Korrekturen. Dies gilt insbesondere auch für die Spektren der Absolutbeträge der SHG-Suszeptibilität.

In Tab. 5.4 sind die Beiträge der  $cvv'$ - und  $vcc'$ -Terme zu den Komponenten der statischen SHG-Koeffizienten der Polytypen angegeben. Erwartungsgemäß finden wir unabhängig von Komponente und Polytyp die  $cvv'$ -Beiträge i.allg. eine Größenordnung kleiner als die  $vcc'$ -Beiträge und mit jeweils entgegengesetzten Vorzeichen. Auffällig ist der erheblich größere Beitrag der  $cvv'$ -Terme zur  $xxz$ -Komponente des 2H-Polytyps, während wir für die anderen Polytypen kleinere, geringfügig variierende  $cvv'$ -Beiträge beobachten. Diese deutliche Erhöhung des virtuellen-Loch-Beitrags zum SHG-Koeffizienten der  $xxz$ -Komponente wird möglicherweise durch numerisch bedingte Abweichungen im  $vcc'$ -Spektrum aufgrund unphysikalischer Resonanzen der Energienenner verstärkt, stellt aber insbesondere einen klaren Hinweis auf den wesentlichen Einfluß der Hexagonalität dar, was auch in völliger Analogie zum Verhalten der  $vcc'$ -Beiträge steht. Dementsprechend erwarten wir im Vergleich mit den anderen Polytypen geringerer Hexagonalität für den 2H-Polytyp aufgrund der größten Kristallfeldaufspaltung einerseits deutlich größere Oszillatorstärken der  $s - p_z$ -Übergänge und andererseits eine stärkere Wichtung dieser durch die erhöhte Zustandsdichte. Diese Übergänge liefern die wesentlichen Beiträge zur  $xxz$ -Komponente, was den beobachteten größeren  $cvv'$ -Beitrag im Fall des 2H-Polytyps erklärt. Insgesamt tragen die virtuellen-Loch-Terme bei ausgeprägter Hexagonalität infolge der Kristallfeldaufspaltung der Valenzbänder erheblich stärker zu den statischen SHG-Koeffizienten bei. Ihre Vernachlässigung ist damit weitaus weniger gerechtfertigt als im kubischen Fall.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden *ab initio* Berechnungen der optischen Eigenschaften von einer Reihe von Halbleitermaterialien durchgeführt. In deren Mittelpunkt steht das neuartige Materialsystem SiC, dessen Eigenschaft des Polytypismus einen wesentlichen Attraktor für das theoretische Interesse darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit ist es uns gelungen, (i) wesentlich zum Verständnis der optischen Eigenschaften des SiC beizutragen, (ii) die im Umgang mit den linearen optischen Eigenschaften gewonnenen Erfahrungen erfolgreich auf die Untersuchung der nichtlinearen anzuwenden, in dessen Folge (iii) wichtige Beiträge zum grundlegenden Verständnis und zur allgemeinen Beschreibung optischer Eigenschaften von Halbleitern zu leisten, insbesondere auch im Zusammenhang mit der Variation deren struktureller Eigenschaften, und (iv) den Wissensstand bzgl. sowohl der linearen als auch der nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung (genauer der Erzeugung der zweiten Harmonischen) aller untersuchten Materialien zu erweitern.

Die theoretische Beschreibung des die optischen Eigenschaften bestimmenden Valenzelektronensystems der untersuchten Materialien erfolgte im Rahmen der unabhängigen-Teilchen- bzw. der unabhängigen-Quasiteilchen-Näherung. Die numerische Lösung dieses Vielteilchenproblems wurde parameterfrei unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) im Rahmen ihrer lokalen Näherung (LDA) durchgeführt, wobei wir insbesondere BHS-Pseudopotentiale und eine Basis ebener Wellen verwendet haben. Die auf diese Weise gewonnenen Elektronenstrukturen bieten eine sinnvolle Grundlage, um optische Eigenschaften über einen weiten Frequenzbereich qualitativ und quantitativ befriedigend zu beschreiben. Um dem in der DFT-LDA nicht enthaltenen Anregungsaspekt Rechnung zu tragen, wurden Quasiteilchenkorrekturen im Rahmen der GW-Näherung einbezogen.

Zur Effektivierung des Computercodes wurde die Lineare Tetraedermethode verwendet, die wir bei der Berechnung der dielektrischen Funktion erstmals auch auf hexagonale Materialien erfolgreich angewandt haben. Darüber hinaus konnten wir diese ursprünglich zur Integration von Zwei-Band-Prozessen entwickelte Methode auf Drei-Band-Prozesse verallgemeinern und auf die Berechnung der SHG-Suszeptibilität sowohl für kubische als auch für hexagonale Materialien übertragen. Gerade im nichtlinearen Fall ist die Verwendung einer Tetraedermethode jedoch nicht nur eine Frage der Effizienz, sondern darüber hinaus aus Gründen der Genauigkeit erforderlich, da sich die SHG-Suszeptibilität aufgrund der auftretenden resonanten Energienenner als äußerst sensibel gegenüber deren numerischer Behandlung erweist.

Am Beispiel der Gruppe-IV-Verbindungen (Si, SiC und C) haben wir den Einfluß der verwendeten Eichung auf die linearen optischen Eigenschaften untersucht. Dabei ergab

sich, daß insbesondere die numerische Erfüllung der Vollständigkeitsrelation der verwendeten Basis eine wesentliche Voraussetzung für die in der Theorie vorausgesagte Eichinvarianz der linearen optischen Eigenschaften bildet. Die Verwendung einer endlichen Basis verursacht somit immer eine Verletzung der Eichinvarianz; die Abweichungen betragen in unserem Fall weniger als 5%. Bei Benutzung der transversalen oder Coulomb-Eichung ist besondere Sorgfalt im Umgang mit den nichtlokalen Anteilen des Hamiltonoperators erforderlich, welche in unserem Fall aus der Verwendung nichtlokaler Pseudopotentiale resultieren. Bisher wurden die aus den nichtlokalen Potentialen resultierenden Beiträge zu den Matrixelementen des optischen Übergangsoperators in der Literatur i.allg. vernachlässigt. Wir haben sie im Rahmen dieser Arbeit erstmals in die Berechnung der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion einbezogen und konnten dabei zeigen, daß ihr Einfluß auf die Intensitäten der dielektrischen Funktion und auf alle aus der DF resultierenden Größen materialabhängig 10...25% beträgt und damit keinesfalls vernachlässigt werden kann.

Der Vergleich unserer Ergebnisse der linearen optischen Eigenschaften für Si, SiC und C mit experimentellen Daten ergab eine gute grundsätzliche Übereinstimmung sowohl bzgl. der spektralen Eigenschaften als auch der dielektrischen Konstanten. Der Einfluß des Gap-Problems der DFT-LDA, der sich in einer generellen Unterschätzung der spektralen Positionen sowie Überschätzung der dielektrischen Konstanten äußert, konnte durch Verwendung von Quasiteilchenkorrekturen teilweise ausgeglichen werden. Dabei zeigte sich, daß für die betrachteten Materialien die Wirkung der bandindex- und wellenvektorabhängigen Quasiteilchenkorrekturen weitestgehend im Rahmen einer Scissors-Näherung beschrieben werden kann. Zur Bestimmung eines Scissors-Operators, welcher die DFT-LDA-Bandstruktur korrekt mit den elektronischen Anregungsenergien in Übereinstimmung bringt, ist jedoch eigentlich die Berechnung der bandindex- und wellenvektorabhängigen Quasiteilchenkorrekturen notwendig, da bei einer Orientierung des Scissors-Operators an experimentellen Spektren prinzipiell die exzitonischen Effekte vernachlässigt werden. Trotz der Berücksichtigung des Anregungsaspektes bleiben zwei wesentliche Punkte offen: zum einen wird die fundamentale Energielücke durch die Quasiteilchenkorrekturen überschätzt, d.h. Spektrum und dielektrische Konstante werden im Vergleich zum Experiment überkorrigiert, zum anderen ist die Theorie nicht in der Lage, die Intensitäten der spektralen Strukturen vollständig zu reproduzieren (insbesondere beim Si). Beide Probleme resultieren wahrscheinlich aus der Elektron-Loch-Wechselwirkung, also aus exzitonischen Effekten, deren explizite Berücksichtigung auf dem erreichten Niveau der Beschreibung linearer optischer Eigenschaften nunmehr erforderlich wird.

Am Materialsystem SiC haben wir die linearen optischen Eigenschaften insbesondere im Zusammenhang mit der Variation der atomaren Struktur zwischen den einzelnen Polytypen untersucht. Mit der Wahl der betrachteten Polytypen 2H, 4H, 6H und 3C umfassen wir zugleich den gesamten Bereich der Hexagonalität (100...0%). Aufgrund der hexagonalen Symmetrie des Materials besitzt der dielektrische Tensor zwei unabhängige Komponenten, die auf unterschiedliche Weise vom Polytypismus beeinflusst werden. Neben der Anisotropie treten zwei prinzipiell verschiedene Einflüsse auf: einerseits die Hexagonalität der Polytypen, also die unterschiedliche räumliche Anordnung der Si-C-Doppelschichten

in den Elementarzellen, andererseits der Effekt der Bänderfaltung entsprechend der Anzahl der Si-C-Doppelschichten in den jeweiligen Elementarzellen. Im Zusammenspiel beider Effekte zeigen einige Größen (z.B. kombinierte Zustandsdichte und dielektrische Konstanten) eine deutliche Abhängigkeit nur von der Hexagonalität, während vor allem die spektralen Linienformen der Komponenten des dielektrischen Tensors und der daraus resultierenden Größen auch vom Einfluß der Zellengröße geprägt werden. Alle untersuchten optischen Größen, welche aus der zur Stapelrichtung der Si-C-Doppelschichten parallelen Tensorkomponente resultieren, variieren polytypabhängig erwartungsgemäß weit stärker als jene der dazu senkrechten Tensorkomponente, was den engen Zusammenhang mit der atomaren Struktur der verschiedenen Polytypen widerspiegelt. Aus diesem Grund bieten sich die Parallelkomponenten prinzipiell zur experimentellen Polytypcharakterisierung an.

Desweiteren haben wir die dielektrischen Eigenschaften einer möglichen Heterostruktur der Polytypen 2H und 3C berechnet. Die spektrale Struktur ihres dielektrischen Tensors zeigt sich weder klar durch die Hexagonalität, noch durch die Zellengröße beeinflusst. Vielmehr erscheint ihre spektrale Linienform eher als eine Überlagerung der jeweiligen Spektren der beteiligten Polytypen plausibel. Im Gegensatz zum klaren Trend der dielektrischen Konstanten der Polytypen folgen diejenigen der Heterostruktur nicht dem Einfluß der Hexagonalität, sondern korrespondieren klar mit der Größe der fundamentalen direkten Energielücke und sind damit größer als die DK aller reinen Polytypen.

Unsere für die SiC-Polytypen berechneten Spektren werden durch experimentelle Ergebnisse in ihren wesentlichen Voraussagen bestätigt, ebenso deren dielektrische Konstanten, welche die experimentellen Daten infolge des Gap-Problems etwas überschätzen. Die berechneten Quasiteilchenkorrekturen erweisen sich in ihrem Einfluß auf die spektralen und integralen Größen als nahezu polytypunabhängig und führen wie im Fall der kubischen Materialien zu einer Überkorrektur im Vergleich zum Experiment.

Im zweiten Schwerpunkt unserer Arbeit haben wir die nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung, speziell die Erzeugung der zweiten Harmonischen, für verschiedene Materialien untersucht, beginnend mit den kubischen III-V-Verbindungen GaP, GaAs, InP und InAs und dem kubischen Polytyp des SiC. Das Auftreten resonanter Energienenner in der SHG macht es erforderlich, zur Vermeidung großer numerischer Ungenauigkeiten ein wesentlich dichteres Netz an  $\vec{k}$ -Punkten im irreduziblen Teil der Brillouinzone sowie eine genauere Integrationsmethode zu verwenden als bei der Berechnung der dielektrischen Funktion. Wir fanden, daß die wesentlichen Strukturen der SHG-Spektren von denselben optischen Übergängen verursacht werden, die auch die Spektren der dielektrischen Funktion bestimmen. Dabei wird der Imaginärteil des SHG-Spektrums fast im gesamten Energiebereich durch die  $2\omega$ -Terme dominiert, während die Beiträge der  $\omega$ -Terme um eine Größenordnung kleiner sind. Die Matrixelemente spielen in der SHG-Suszeptibilität eine wesentliche Rolle: das resultierende Vorzeichen ist nicht prinzipiell fixiert, wie im linearen Fall, sondern variiert und verursacht damit positive und negative Peaks im Spektrum. Dieser Effekt wird durch die Energienenner verstärkt. Aus dem Zusammenwirken der  $2\omega$ - und  $\omega$ -Beiträge unter dem Einfluß der variablen Vorzeichen sowie der Energienenner ergibt sich die konkrete spektrale Linienform der SHG-Suszeptibilität als sehr viel komplizierter und weniger leicht zu analysieren als die der

dielektrischen Funktion. Darüber hinaus zeigt ein Vergleich zwischen den verschiedenen III-V-Verbindungen hinsichtlich der linearen einerseits und der nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung andererseits, daß die nichtlinearen Eigenschaften sehr viel sensibler hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, genauer hinsichtlich der Polarität der chemischen Bindung des Materials reagieren als die linearen.

Im Vergleich unserer berechneten SHG-Koeffizienten der III-V-Verbindungen mit anderen theoretischen und experimentellen Ergebnissen fanden wir eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Größenordnung und des chemischen Trends. Bezüglich des absoluten Wertes konnte keine grundlegende Übereinstimmung erzielt werden, auch die experimentellen Ergebnisse können bisher nur eine Orientierung geben. Aus der erheblichen Variation der theoretischen Werte wird die Sensibilität insbesondere des SHG-Koeffizienten gegenüber methodischen und numerischen Feinheiten offensichtlich. Der SHG-Koeffizient des kubischen SiC ergab sich als eine Größenordnung kleiner als die der III-V-Verbindungen. Zur Erklärung dieser Größendifferenz wurde die Millerschen Regel überprüft und festgestellt, daß sie nicht, wie ursprünglich angenommen, durch eine universelle Konstante erfüllt wird. Im Gegensatz dazu fanden wir einen direkten Zusammenhang mit der Gitterkonstanten bzw. einen indirekten zur Ionizität der Bindung, welcher sich auf das Zusammenwirken ionischer und kovalenter Bindungsanteile zurückführen läßt und die geringe Größe des SHG-Koeffizienten des SiC erklärt.

Die in den meisten Arbeiten auf diesem Gebiet vernachlässigten Beiträge der virtuellen-Loch-Terme wurde in der Tat als vernachlässigbar für die SHG-Spektren der kubischen Materialien bestätigt. Sie sind von entgegengesetztem Vorzeichen wie die virtuellen-Elektron-Beiträge und eine Größenordnung kleiner in der Intensität. Bei der Berechnung der statischen SHG-Koeffizienten müssen sie jedoch berücksichtigt werden, insbesondere für Materialien mit großer mittlerer Energielücke.

Wir haben die Berechnungen der SHG-Suszeptibilität von kubischen auf Materialien mit hexagonaler Symmetrie erweitert und auf die verschiedenen Polytypen des SiC angewandt. Die für den kubischen Polytyp geltenden Symmetrierelationen zwischen den unabhängigen Tensorkomponenten konnten numerisch verifiziert werden. Die Veränderungen innerhalb der SHG-Spektren hinsichtlich der Polytypen und Tensorkomponenten ergaben sich als weitaus stärker als im linearen Fall. Außerdem zeigen sich die SHG-Spektren vorwiegend durch die Hexagonalität und weniger durch die Größe der Elementarzelle beeinflusst. Erwartungsgemäß weisen erneut die SHG-Spektren der zur Stapelrichtung der SiC-Doppelschichten parallelen Komponente  $\chi_{zzz}^{(2)}$  die weitaus stärksten polytypbedingten Variationen auf. Insbesondere die Spektren des hexagonalsten, des 2H-Polytyps unterscheiden sich wesentlich von denen der anderen Polytypen. Die SHG-Koeffizienten zeigen wie die dielektrischen Konstanten eine grundlegende Abhängigkeit von der Hexagonalität, wobei die Stärke dieses Einflusses besonders am Verhältnis  $|\chi_{zzz}^{(2)}(0)/\chi_{xxx}^{(2)}(0)|$  offensichtlich wird. Insgesamt offenbaren die SHG-Größen im wesentlichen dieselben Trends und Abhängigkeiten, die auch an den dielektrischen Größen beobachtet werden, jedoch in einer stärkeren Ausprägung. Damit erweisen sich auch an den chemisch identischen Polytypen des SiC die nichtlinearen optischen Eigenschaften als wesentlich sensibler gegenüber Variationen der atomaren und elektronischen Struktur, verglichen mit den linearen opti-



schen Eigenschaften.

Auch bei den hexagonalen SiC-Polytypen fanden wir die virtuellen-Loch-Beiträge eher von der Bedeutung einer quantitativen Korrektur. Dementsprechend können sie wie im kubischen Fall in den SHG-Spektren vernachlässigt werden, müssen jedoch zur Bestimmung der statischen SHG-Koeffizienten berücksichtigt werden, insbesondere mit zunehmender Hexagonalität.

Bei der Berücksichtigung des Anregungsaspektes in der SHG-Suszeptibilität sind wir mit der Verwendung bandindex- und wellenvektorabhängiger Quasiteilchenkorrekturen erstmals über die Scissors-Operator-Näherung hinausgegangen. In Analogie zum linearen Fall bewirken die Quasiteilchenkorrekturen eine, aufgrund der Dominanz der  $2\omega$ -Beiträge der halben mittleren Gap-Aufweitung entsprechende Verschiebung der SHG-Spektren, die mit einer Verringerung der absoluten Werte der SHG-Koeffizienten einhergeht. Die mittleren Verschiebungen wie auch die relative Reduktion der Koeffizienten sind dabei nahezu polytypunabhängig. Im Gegensatz zum linearen Fall bleibt nur die grundlegende spektrale Linienform der SHG-Spektren durch die QTK unverändert, insbesondere die Korrektur der Energienenner führt zu deutlichen Variationen der Peakstruktur. Die Scissors-Operator-Näherung reproduziert die durch die Einbeziehung von Quasiteilchenkorrekturen in der GW-Näherung gewonnenen Werte der SHG-Koeffizienten im wesentlichen; dies gilt jedoch nicht mehr für die Linienform der SHG-Spektren. Vor allem im spektralen Bereich der Hauptresonanzen wird die Wirkung von bandindex- und wellenvektorabhängigen Quasiteilchenkorrekturen auf die Spektren der SHG-Suszeptibilität durch die Anwendung eines Scissors-Operators nicht korrekt beschrieben.

Der Vergleich unserer berechneten SHG-Koeffizienten mit Ergebnissen anderer parameterfreier Rechnungen ergab eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Vorzeichen und der absoluten Werte, sowohl in der DFT-LDA als auch mit Quasiteilchenkorrekturen. Die Übereinstimmung mit experimentellen Daten ist ebenfalls zufriedenstellend, wenngleich die Frage nach den absoluten Vorzeichen der Tensorkomponenten offen bleibt.

Obgleich in dieser Arbeit umfassende Untersuchungen zu linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften an einer Reihe von theoretisch und technologisch wichtigen Halbleitermaterialien durchgeführt wurden, und dabei auch sehr grundlegende Fragestellungen aufgegriffen und geklärt wurden, bleiben einige Fragen offen. Die linearen Eigenschaften können im Rahmen der hier vorgestellten Theorie als weitestgehend verstanden bezeichnet werden. Als grundlegendes ungelöstes Problem bleibt jedoch die immer noch ausstehende Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung, also der exzitonischen Effekte, zu nennen. Dieser wichtige Schritt scheint zumindest im linearen Fall der letzte wesentliche zu sein auf dem Weg, das Experiment durch eine *ab initio* Beschreibung der optischen Eigenschaften nicht nur grundlegend zu verstehen, sondern zu reproduzieren. Im Fall der SHG-Suszeptibilität stehen zuvor noch andere Erweiterungen in der parameterfreien Beschreibung an: vor allem sind bei Verwendung der Coulomb-Eichung die nicht-lokalen Anteile des Hamiltonoperators in die Berechnung der Matrixelemente einzubeziehen. Außerdem sind in Analogie zur dielektrischen Funktion Lokalfeldeffekte sowie der Einfluß von Austausch und Korrelation in der frequenzabhängigen SHG-Suszeptibilität zu berücksichtigen. Um den Vorteil nutzen zu können, den die größere Sensibilität der SHG-

Größen gegenüber den dielektrischen im Hinblick auf deren technologische Ausnutzung in der Probenanalyse mittels SHG-spektroskopischer Methoden bietet, ist es darüber hinaus notwendig, noch detailliertere Analysen der spektralen Strukturen der SHG-Spektren hinsichtlich der jeweils beteiligten Übergänge in der Bandstruktur durchzuführen.

Von weiterer, wenn auch geringerer Bedeutung ist eine mögliche Verbesserung der berechneten Spektren, die durch eine Weiterentwicklung der Integrationsmethode erreicht werden kann: im Falle der linearen wie der nichtlinearen optischen Eigenschaften haben wir in der benutzten Tetraedermethode die Variation der Matrixelemente innerhalb der einzelnen Tetraeder vernachlässigt. Einerseits fanden wir in den Spektren der SHG-Suszeptibilität die Matrixelemente von wesentlichem Einfluß, andererseits müssen im Rahmen einer vollständigen Beschreibung der optischen Eigenschaften konsistenterweise auch die Matrixelemente linearisiert werden. Es ist allerdings ebenfalls erforderlich, die resultierenden Verbesserungen kritisch gegen den erheblichen Mehraufwand abzuwiegen. Das gilt insbesondere im SHG-Fall, in welchem wir bereits in dieser Arbeit hinsichtlich Rechenkapazität und -zeit an praktische Grenzen gestoßen sind. Letzteres Argument muß notwendig auch auf die Berechnung höherer nichtlinearer Eigenschaften ( $\chi^{(3)}(\omega)$  etc.) angewendet werden, für welche wir mit unserer Arbeit eine gute Grundlage gelegt haben: der numerische Aufwand ist bei gleichbleibender Genauigkeit noch höher als zur Berechnung der SHG-Suszeptibilität, die Suszeptibilität dritter Ordnung aber eine noch kleinere und damit noch empfindlichere Größe. Eine konsequente Fortführung der Theorie erfordert natürlich sowohl die Berechnung nichtlinearer Eigenschaften höherer Ordnung als auch eine Erhöhung der Genauigkeit hinsichtlich der Matrixelemente; derartige Berechnungen können aber nur unter Verwendung leistungsfähigerer Computer sinnvoll durchgeführt werden.

In diesem Zusammenhang muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß eine gute Theorie der optischen Eigenschaften auch auf fundierte experimentelle Ergebnisse zu deren Überprüfung angewiesen ist. In dieser Hinsicht besteht sowohl für das Materialsystem SiC als auch auf dem Gebiet der SHG-Suszeptibilität ein deutlicher Mangel hinsichtlich der prinzipiellen Verfügbarkeit von Meßergebnissen, aber auch bzgl. deren Vergleichbarkeit und Aktualität. In diesem Sinne versteht sich diese Arbeit auch als Motivation und Aufforderung, die hier getroffenen Vorhersagen im Experiment zu überprüfen.

# Anhang A

## A.1 Kramers-Kronig-Relation der SHG-Suszeptibilität

Die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung, genauer gesagt die SHG-Suszeptibilität  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$  ist in der Näherung unabhängiger Teilchen durch

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = & \frac{i}{2\Omega} \left( \frac{e}{m_e(\omega + i\eta)} \right)^3 \sum_{\vec{k}} \sum_{cv} \sum_{n=c', v'} \times \\ & \times \left\{ -\frac{G_{ncv}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{[\epsilon_{cn}(\vec{k}) - 2\hbar\omega - 2i\eta][\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta]} + \frac{G_{nvc}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{[\epsilon_{vn}(\vec{k}) - 2\hbar\omega - 2i\eta][\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta]} \right. \\ & \left. + \frac{G_{vnc}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{[\epsilon_{nv}(\vec{k}) - 2\hbar\omega - 2i\eta][\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta]} - \frac{G_{cnv}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{[\epsilon_{nc}(\vec{k}) - 2\hbar\omega - 2i\eta][\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \hbar\omega - i\eta]} \right\} \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

gegeben (vgl. Gl. (2.46)), wobei wir bereits die in (2.47) definierte abkürzende Schreibweise der Matrixelemente verwendet haben.

Für komplexe Argumente  $E = \hbar\omega + i\eta$  gilt der allgemeine Zusammenhang

$$\begin{aligned} \frac{1}{(A - E)(B - E)} &= \frac{1}{B - A} \left[ \frac{1}{A - E} - \frac{1}{B - E} \right] \\ &= \frac{1}{B - A} \left[ \wp \frac{1}{A - E} + i\pi\delta(A - E) - \wp \frac{1}{B - E} + i\pi\delta(B - E) \right] \\ &= f(E) + ig(E) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

mit den Funktionen

$$g(E) = \frac{\pi}{B - A} [\delta(A - E) - \delta(B - E)] \quad (\text{A.3})$$

und

$$f(E) = \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE'}{\pi} \frac{g(E')}{E' - E}. \quad (\text{A.4})$$

Wenden wir den Zusammenhang (A.2) auf Gl. (A.1) an und betrachten anschließend den Grenzübergang  $\eta \rightarrow 0$ , können wir  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$  in der Form von Real- und Imaginärteil darstellen. Aus Gl. (A.3) folgt für den Imaginärteil (vgl. Gl. (2.49))

$$\begin{aligned}
\text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) &= \frac{\pi}{2\Omega} \left( \frac{e}{m_e \omega} \right)^3 \sum_{\vec{k}} \sum_{cv} \sum_{n=c',v'} \times \\
&\times \left\{ -\frac{G_{ncv}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{2\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \epsilon_{cn}(\vec{k})} \left[ 2\delta(\epsilon_{cn}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega) \right] \right. \\
&+ \frac{G_{nvc}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{2\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \epsilon_{vn}(\vec{k})} \left[ 2\delta(\epsilon_{vn}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \hbar\omega) \right] \\
&+ \frac{G_{vnc}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{2\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \epsilon_{nv}(\vec{k})} \left[ 2\delta(\epsilon_{nv}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega) \right] \\
&\left. - \frac{G_{cnv}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{2\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \epsilon_{nc}(\vec{k})} \left[ 2\delta(\epsilon_{nc}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{vc}(\vec{k}) - \hbar\omega) \right] \right\}, \quad (\text{A.5})
\end{aligned}$$

und daraus entsprechend Relation (A.4) der Realteil

$$\text{Re } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega')}{\omega' - \omega}. \quad (\text{A.6})$$

Unter Berücksichtigung der Zeitumkehrsymmetrie in den Matrixelementen gemäß  $G_{klm}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) = G_{lkm}^{\alpha\beta\gamma}(-\vec{k})$  sowie in den Energiedifferenzen gemäß  $\epsilon_{nn'}(\vec{k}) = \epsilon_{nn'}(-\vec{k})$  finden wir eine andere Schreibweise für den Imaginärteil

$$\begin{aligned}
\text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) &= \frac{\pi}{2\Omega} \left( \frac{e}{m_e \omega} \right)^3 \sum_{\vec{k}} \sum_{cv} \sum_{n=c',v'} \times \\
&\times \left\{ -\frac{G_{cnv}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \epsilon_{nv}(\vec{k})} \left[ [2\delta(\epsilon_{cn}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega)] \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - [2\delta(\epsilon_{cn}(\vec{k}) + 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \hbar\omega)] \right] \right. \\
&+ \frac{G_{vnc}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})}{\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \epsilon_{cn}(\vec{k})} \left[ [2\delta(\epsilon_{nv}(\vec{k}) - 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega)] \right. \\
&\quad \left. \left. - [2\delta(\epsilon_{nv}(\vec{k}) + 2\hbar\omega) - \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) + \hbar\omega)] \right] \right\}, \quad (\text{A.7})
\end{aligned}$$

aus welcher eindeutig ersichtlich wird, daß  $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega)$  eine antisymmetrische Funktion bzgl. der Frequenz ist:

$$\text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = -\text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(-\omega). \quad (\text{A.8})$$

Damit läßt sich Relation (A.6) auf positive Frequenzen umschreiben und wir erhalten eine Kramers-Kronig-Relation für die SHG-Suszeptibilität

$$\text{Re } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega) = \frac{2}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{d\omega' \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \text{Im } \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega'). \quad (\text{A.9})$$

# Anhang B

## B.1 Lineare Tetraedermethode

In diesem Abschnitt wollen wir die Grundzüge der Linearen Tetraedermethode für lineare Antwortfunktionen (wie z.B. die dielektrische Funktion) darstellen. Dabei folgen wir der von Moss et al. [MS87] gegebenen Ableitung. Unser Ziel ist es, eine frequenz- und wellenvektorabhängige Funktion  $f_{cv}(\omega, \vec{k})$  innerhalb der Brillouinzone zu integrieren:

$$F(\omega) = \sum_{cv} \int_{IBZ} d\vec{k} f_{cv}(\omega, \vec{k}); \quad (\text{B.1})$$

die Leitungs- bzw. Valenzbänder werden mittels  $c, v$  indiziert. In unserem Fall entspricht die Funktion  $F(\omega)$  dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion, daher ist der Integrand  $f_{cv}$  entsprechend

$$f_{cv}(\omega, \vec{k}) \propto m_{cv}(\vec{k}) \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega) \quad (\text{B.2})$$

gegeben, wobei wir der Einfachheit halber einen allgemeinen,  $\vec{k}$ -abhängigen Vorfaktor  $m_{cv}(\vec{k})$  eingeführt haben, welcher die Matrixelemente repräsentiert und unabhängig von der Kristallstruktur und der verwendeten Eichung ist. Die Differenz der Einteilchenenergien wird mit  $\epsilon_{cv}(\vec{k}) = \epsilon_c(\vec{k}) - \epsilon_v(\vec{k})$  bezeichnet.

Wie bereits erwähnt besteht die grundlegende Idee der Linearen Tetraedermethode darin, die numerische Integration insbesondere einer energieerhaltenden  $\delta$ -Funktion über den  $\vec{k}$ -Raum in eine Integration über Energien, genauer gesagt über Isoenergieflächen zu überführen. Dazu wird der irreduzible Teil der Brillouinzone in Tetraeder identischer Volumina aufgeteilt, an deren Eckpunkten die Energiedifferenzen (und Matrixelemente) gegeben sind. Ein solches Tetraeder ist in Abb. B.1 dargestellt. Innerhalb der Tetraeder werden die Energien (korrekterweise die Energiedifferenzen; wir verwenden im folgenden den Begriff „Energie“ synonym) linear approximiert. Dieses Vorgehen hat der Methode ihren Namen verliehen. Dadurch ist es immer möglich, die Tetraeder als Aufeinanderfolge von Isoenergieflächen  $S$  zu beschreiben, und wir können die Integrationsaufgabe (B.1) neu formulieren:

$$F(\omega) = \sum_{\gamma} g_{\gamma}(\omega) = \sum_{\gamma} \sum_{cv} \int_{S_{\gamma}} d\epsilon_{cv}(\vec{k}) \int \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} \epsilon_{cv}(\vec{k})|} f_{cv}(\omega, \vec{k}). \quad (\text{B.3})$$

Die Tetraeder in der IBZ werden durch  $\gamma$  indiziert, die Isoenergieflächen bzw. Beiträge im  $\gamma$ ten Tetraeder mit  $S_{\gamma}$  bzw.  $g_{\gamma}(\omega)$  bezeichnet.

Wir betrachten zunächst den Beitrag einer speziellen Bandkombination<sup>1</sup>  $cv$  innerhalb

---

<sup>1</sup>Aus Gründen der Übersichtlichkeit schreiben wir im folgenden, soweit für Verständnis oder Exaktheit nicht ausdrücklich benötigt, die Indizierung  $cv$  der Energien  $\epsilon_{cv}$  nicht mehr mit.

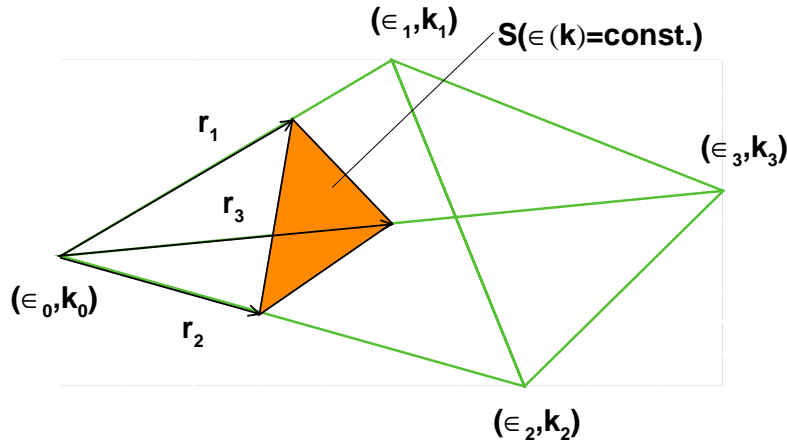


Abbildung B.1: Fläche konstanter Energie innerhalb eines Tetraeders; letzteres wird durch die Vektoren  $(\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3)$  und die dazugehörigen Energien  $(\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$  charakterisiert.

eines beliebigen Tetraeders genauer. Jedes Tetraeder wird durch das Quadrupel der Energien  $(\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$  an seinen Eckpunkten  $(\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3)$  charakterisiert (siehe Abb. B.1). Wir ordnen die  $\vec{k}$ -Punkte ohne Beschränkung der Allgemeinheit so, daß  $(\epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3)$  gewährleistet wird. Auf einer beliebigen Isoenergiefläche  $S(\epsilon(\vec{k}) = \text{const.})$  innerhalb des Tetraeders ergibt sich dessen zugehörige Energie mittels der Linearisierung aus

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0 + \vec{b}(\vec{k} - \vec{k}_0) \quad \text{mit} \quad \vec{b} = \nabla_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) \Big|_{\vec{k}=\vec{k}_0}. \quad (\text{B.4})$$

Unter Verwendung der reziproken Vektoren  $\vec{a}_{i0}$  mit

$$\vec{a}_{10} = \frac{\vec{k}_{20} \times \vec{k}_{30}}{V}, \quad \vec{a}_{20} = \frac{\vec{k}_{30} \times \vec{k}_{10}}{V}, \quad \vec{a}_{30} = \frac{\vec{k}_{10} \times \vec{k}_{20}}{V} \quad (\text{B.5})$$

mit  $\vec{k}_{i0} = \vec{k}_i - \vec{k}_0$  und  $V$  als dem (sechsfachen) Tetraedervolumen  $V = \vec{k}_{10} \cdot (\vec{k}_{20} \times \vec{k}_{30})$  können wir den Gradienten  $\vec{b}$  in der Form

$$\vec{b} = \sum_{i=1}^3 \epsilon_{i0} \vec{a}_{i0} \quad (\text{B.6})$$

schreiben, wobei wir noch die Bezeichnung  $\epsilon_{i0} = \epsilon_i - \epsilon_0$  und die Relation  $\vec{k}_{i0} \cdot \vec{a}_{j0} = \delta_{ij}$  benutzt haben.

An dieser Stelle wollen wir einen Blick auf die Matrixelemente  $m_{cv}(\vec{k})$  werfen, die ja ebenfalls  $\vec{k}$ -abhängig sind. Wir setzen voraus, daß diese nur wenig innerhalb der einzelnen Tetraeder variieren, (wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man deren Werte an benachbarten  $\vec{k}$ -Punkten betrachtet). Da die Matrixelemente weder in der  $\delta$ -Funktion auftreten noch Singularitäten verursachen können, vernachlässigen wir deren Variation innerhalb der Tetraeder und beschreiben sie statt dessen durch das arithmetische Mittel ihrer Werte an den Tetraederecken. Als Resultat einer expliziten Berücksichtigung der  $\vec{k}$ -Abhängigkeit der Matrixelemente erwarten wir nur eine leichte quantitative Korrektur des Spektrums, z.B. geringfügige Intensitätsveränderungen einzelner spektraler Strukturen in der Größenordnung einiger Prozent, oder auch das Auftreten einer Feinstruktur. Diese Korrektur rechtfertigt unseres Erachtens nicht den erheblichen analytischen und numerischen Mehraufwand [GB75], der zur zusätzlichen Linearisierung der Matrixelemente erforderlich wäre.

Aus diesem Grunde wird die  $\vec{k}$ -Abhängigkeit des Integranden  $f_{cv}(\omega, \vec{k})$  nur noch durch die Energien  $\epsilon_{cv}(\vec{k})$  vermittelt, und das Integral über alle Flächen im Tetraeder wird zu

$$\int_{S_\gamma} \frac{dS}{|\vec{b}|} = \frac{A(S_\gamma)}{|\vec{b}|}, \quad (\text{B.7})$$

wobei  $A(S_\gamma)$  der geometrische Flächeninhalt aller Isoenergieflächen innerhalb des Tetraeders ist. Diesen gilt es zu bestimmen, was darauf hinausläuft, die geometrischen Flächeninhalte der Isoenergieflächen in Abhängigkeit von ihrer Lage im Tetraeder zu bestimmen.

Betrachten wir zunächst die Isoenergiefläche  $S_0$ , die mit allen drei Vektoren  $\vec{k}_{i0}$  Schnittpunkte hat (siehe Abb. B.1 bzw. Abb. B.2, Fläche I). Ihr Flächeninhalt ist durch

$$S_0(\epsilon(\vec{k})) = \frac{1}{2} |(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times (\vec{r}_3 - \vec{r}_2)| \quad (\text{B.8})$$

gegeben. Die  $\vec{r}_i$  sind die Vektoren zu den Schnittpunkten der Fläche mit den Vektoren  $\vec{k}_{i0}$  (vgl. Abb. B.1) und wegen der Linearisierung durch

$$\vec{r}_i = \frac{\vec{k}_{i0}}{\epsilon_{i0}} [\epsilon(\vec{k}) - \epsilon_0] \quad (\text{B.9})$$

gegeben, so daß wir damit als Flächeninhalt aus Gl. (B.8)

$$S_0(\epsilon(\vec{k})) = \frac{[\epsilon(\vec{k}) - \epsilon_0]^2 V |\vec{b}|}{2 \epsilon_{10} \epsilon_{20} \epsilon_{30}} \quad (\text{B.10})$$

erhalten. An diesem Ergebnis wird offensichtlich, daß der Inhalt einer Fläche tatsächlich nur von den Tetraedereckenenergien, nicht aber von der Form des Tetraeders abhängt.

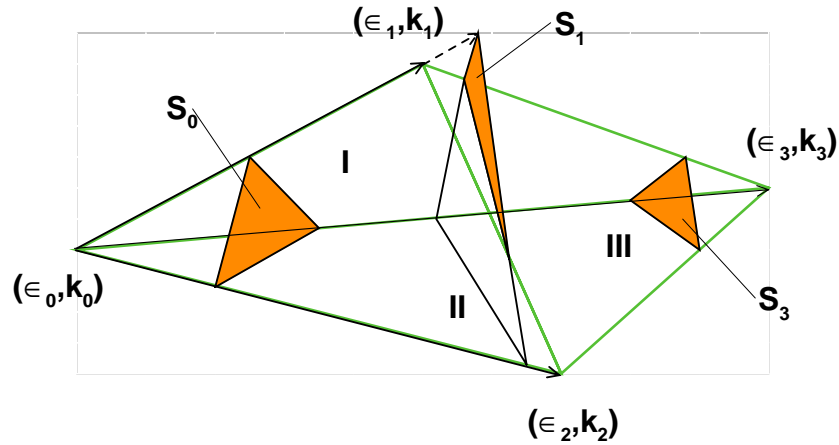


Abbildung B.2: Die Isoenergieflächen  $S_i$  in den drei verschiedenen Regionen (I,II,III). Die Fläche  $S_1$  liegt außerhalb des Tetraeders.

Um nun den Gesamtinhalt aller Isoenergieflächen eines Tetraeders zu erhalten, müssen wir die Integration über  $\epsilon(\vec{k})$  aus Gl. (B.3) ausführen. Dabei ergibt sich eine Schwierigkeit: bei der Bestimmung des Flächeninhaltes haben wir innerhalb des Tetraeders drei verschiedene Fälle bzw. Regionen zu unterscheiden, nämlich

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &\leq \epsilon(\vec{k}) \leq \epsilon_1 & (\text{I}) \\ \epsilon_1 &\leq \epsilon(\vec{k}) \leq \epsilon_2 & (\text{II}) \\ \epsilon_2 &\leq \epsilon(\vec{k}) \leq \epsilon_3 & (\text{III}). \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Die Flächen in den drei Regionen sind durch  $S_0$  (I),  $S_2 = S_0 - S_1$  (II) und  $S_3$  (III) gegeben, wie aus Abb. B.2 ersehen werden kann. Die Berechnung der Flächen  $S_1$  und  $S_3$  wird analog zu  $S_0$  durchgeführt. Dabei ist allerdings unbedingt zu beachten, daß der Bezugspunkt  $\vec{k}_0$  für alle zu betrachteten Vektoren zu  $\vec{k}_1$  bzw. zu  $\vec{k}_3$  wechselt! Damit erhalten wir für die Flächen  $S_1$  und  $S_3$

$$S_1(\epsilon(\vec{k})) = \frac{[\epsilon(\vec{k}) - \epsilon_1]^2 V |\vec{b}|}{2\epsilon_{10}\epsilon_{21}\epsilon_{31}}, \quad S_3(\epsilon(\vec{k})) = \frac{[\epsilon(\vec{k}) - \epsilon_3]^2 V |\vec{b}|}{2\epsilon_{30}\epsilon_{31}\epsilon_{32}}. \quad (\text{B.12})$$

Der gesamte Beitrag eines Tetraeders  $\gamma$  ist dann unter Berücksichtigung aller Übergänge  $cv$  durch

$$g_\gamma(\omega) = \sum_{cv} \int_{\epsilon_{cv,0}}^{\epsilon_{cv,3}} d\epsilon_{cv}(\vec{k}) \frac{S_i(\epsilon_{cv}(\vec{k}))}{|\vec{b}|} f_{cv}(\omega, \vec{k}) \quad (i = 0, 2, 3) \quad (\text{B.13})$$

gegeben.

Zur Veranschaulichung sei der Beitrag aller Isoenergieflächen in Region I zum Tetraeder  $\gamma$  konkret für den betrachteten Fall der dielektrischen Funktion (Gl. (B.2)), mit dem gemittelten Matricelement  $\tilde{m}_{cv} = \frac{1}{4}[m_{cv}(\vec{k}_0) + m_{cv}(\vec{k}_1) + m_{cv}(\vec{k}_2) + m_{cv}(\vec{k}_3)]$ , angegeben:

$$g_\gamma(\omega) = \sum_{cv} \tilde{m}_{cv} \int_{\epsilon_{cv,0}}^{\epsilon_{cv,3}} d\epsilon_{cv}(\vec{k}) \frac{[\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \epsilon_{cv,0}]^2}{2\epsilon_{cv,10}\epsilon_{cv,20}\epsilon_{cv,30}} V \delta(\epsilon_{cv}(\vec{k}) - \hbar\omega). \quad (\text{B.14})$$

## B.2 Verallgemeinerte Lineare Tetraedermethode

In diesem Abschnitt wollen wir die vorgestellte Tetraedermethode auf nichtlineare Antwortfunktionen (wie die SHG-Suszeptibilität) erweitern, wobei wir wieder der Arbeit von Moss et al. [MS87] folgen. Der wesentliche Unterschied zum bereits diskutierten Fall resultiert aus der veränderten  $\vec{k}$ -Abhängigkeit des Integranden, die jetzt durch zwei voneinander unabhängige,  $\vec{k}$ -abhängige Energiedifferenzen vermittelt wird. Dabei geht zwar nur eine der Energiedifferenzen in die  $\delta$ -Funktionen ein, in die auftretenden Energienenner gehen jedoch beide Energiedifferenzen ein, was zu Resonanzen führen kann. Daher ist die analytische Ausführung der  $\vec{k}$ -Integration über beide Energiedifferenzen notwendig. Die Aufteilung der Brillouinzone in Tetraeder sowie die lineare Approximation der Energien darin erfolgt prinzipiell wie bereits besprochen.

In Analogie zu Gl. (B.1) kann die durchzuführende Integration formuliert werden:

$$F(\omega) = \sum_{ijl} \int_{IBZ} d\vec{k} \{ W_{ijl}^{(1)}(\vec{k}) f_{ijl}^{(1)}(\omega, \vec{k}) + W_{ijl}^{(2)}(\vec{k}) f_{ijl}^{(2)}(\omega, \vec{k}) + W_{ijl}^{(3)}(\vec{k}) f_{ijl}^{(3)}(\omega, \vec{k}) \}, \quad (\text{B.15})$$

mit den Energienennern

$$\begin{aligned} W_{ijl}^{(1)}(\vec{k}) &= \frac{16}{[\epsilon_{ji}(\vec{k})]^3 [2\epsilon_{li}(\vec{k}) - \epsilon_{ji}(\vec{k})]}, \\ W_{ijl}^{(2)}(\vec{k}) &= \frac{-1}{[\epsilon_{ji}(\vec{k})]^3 [2\epsilon_{ji}(\vec{k}) - \epsilon_{li}(\vec{k})]}, \\ W_{ijl}^{(3)}(\vec{k}) &= \frac{1}{[\epsilon_{ji}(\vec{k})]^3 [\epsilon_{ji}(\vec{k}) + \epsilon_{li}(\vec{k})]} \end{aligned}$$

und den die Matricelemente enthaltenden, charakteristischen Funktionen



$$\begin{aligned}
f_{ijl}^{(1)}(\omega, \vec{k}) &= G_{ijl}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \delta[\epsilon_{ji} - 2\hbar\omega], \\
f_{ijl}^{(2)}(\omega, \vec{k}) &= G_{ilj}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \delta[\epsilon_{ji} - \hbar\omega], \\
f_{ijl}^{(3)}(\omega, \vec{k}) &= G_{jli}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}) \delta[\epsilon_{ji} - \hbar\omega].
\end{aligned}$$

Wir vernachlässigen wieder die Variation der Matrixelemente  $G_{ijl}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k})$  innerhalb der Tetraeder, wodurch die explizite  $\vec{k}$ -Abhängigkeit des Integranden nur durch die Energien vermittelt wird.

Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit führen wir zunächst zwei neue Abkürzungen ein:

$$\epsilon^{(m)}(\vec{k}) = \epsilon_{ji}(\vec{k}), \quad \epsilon^{(n)}(\vec{k}) = \epsilon_{li}(\vec{k}). \quad (\text{B.16})$$

Wir betrachten ein Tetraeder mit den Energiedifferenzen  $(\epsilon_0^{(m)}, \epsilon_1^{(m)}, \epsilon_2^{(m)}, \epsilon_3^{(m)})$  sowie  $(\epsilon_0^{(n)}, \epsilon_1^{(n)}, \epsilon_2^{(n)}, \epsilon_3^{(n)})$  an den Ecken  $(\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3)$ . Beide Energien werden linearisiert:

$$\epsilon^{(m)}(\vec{k}) = \epsilon^{(m)}(\vec{k}_0) + \vec{b}^{(m)}(\vec{k} - \vec{k}_0), \quad \epsilon^{(n)}(\vec{k}) = \epsilon^{(n)}(\vec{k}_0) + \vec{b}^{(n)}(\vec{k} - \vec{k}_0), \quad (\text{B.17})$$

wobei die Gradienten in Analogie zu Gl. (B.4) und Gl. (B.6) als  $\vec{b}^{(m)} = [\nabla_{\vec{k}} \epsilon^{(m)}]_{\vec{k}_0}$  etc. definiert sind. Die  $\vec{k}$ -Punkte werden derart geordnet, daß  $(\epsilon_0^{(m)} \leq \epsilon_1^{(m)} \leq \epsilon_2^{(m)} \leq \epsilon_3^{(m)})$  gilt. Dadurch sind die zu den Punkten  $\vec{k}_i$  korrespondierenden Energien  $\epsilon_i^{(n)}$  nicht gemäß ihrer Größe, sondern entsprechend der  $\epsilon_i^{(m)}$  geordnet. Mit anderen Worten wird die Ordnung  $(\epsilon_0^{(n)} \leq \epsilon_1^{(n)} \leq \epsilon_2^{(n)} \leq \epsilon_3^{(n)})$  i.allg. nicht gelten! Der Beitrag des einzelnen Tetraeders ergibt sich analog zu Gl. (B.3) durch Integration über alle Isoenergieflächen  $S_\gamma(\epsilon^{(m)}(\vec{k}) = \text{const.})$  als<sup>2</sup>

$$g_\gamma(\omega) = \sum_{mn} \int d\epsilon^{(m)}(\vec{k}) \int_{S_\gamma} \frac{dS}{|\vec{b}^{(m)}|} \left\{ W_{mn}^{(1)}(\vec{k}) \delta[\epsilon^{(m)}(\vec{k}) - 2\hbar\omega] + (W_{mn}^{(2)}(\vec{k}) + W_{mn}^{(3)}(\vec{k})) \delta[\epsilon^{(m)}(\vec{k}) - \hbar\omega] \right\}. \quad (\text{B.18})$$

An dieser Stelle bietet sich die Einführung zweier verschiedener Tetraederbeiträge an, um den unterschiedlichen Argumenten der  $\delta$ -Funktionen gerecht zu werden:

$$\begin{aligned}
g_\gamma^{(2)}(\omega) &= \sum_{mn} \int d\epsilon^{(m)}(\vec{k}) \int_{S_\gamma} \frac{dS}{|\vec{b}^{(m)}|} W_{mn}^{(1)}(\vec{k}) \delta[\epsilon^{(m)}(\vec{k}) - 2\hbar\omega] \\
g_\gamma^{(1)}(\omega) &= \sum_{mn} \int d\epsilon^{(m)}(\vec{k}) \int_{S_\gamma} \frac{dS}{|\vec{b}^{(m)}|} \left\{ W_{mn}^{(2)}(\vec{k}) + W_{mn}^{(3)}(\vec{k}) \right\} \delta[\epsilon^{(m)}(\vec{k}) - \hbar\omega].
\end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Aus Gl. (B.18) wird klar ersichtlich, warum im Gegensatz zum Fall der linearen Responsefunktion im vorigen Abschnitt unser Problem jetzt noch nicht gelöst ist: die Flächen  $S_\gamma(\epsilon^{(m)})$  sind nur bzgl. der  $\epsilon^{(m)}$  Isoenergieflächen, nicht aber bzgl. der  $\epsilon^{(n)}$ . Mit anderen Worten ist im Integranden von Gl. (B.18) noch eine weitere explizite  $\vec{k}$ -Abhängigkeit durch die  $\epsilon^{(n)}(\vec{k})$  vorhanden<sup>3</sup>. Um auch diese zweite  $\vec{k}$ -Abhängigkeit zu berücksichtigen, müssen wir die Fläche  $S_\gamma(\epsilon^{(m)})$  näher betrachten.

<sup>2</sup>Vorübergehend vernachlässigen wir die Matrixelemente in der Betrachtung ganz, da sie für die Ableitung nicht benötigt werden und ohnehin nur einem  $mn$ -abhängigen Faktor entsprechen. In der endgültigen Formel finden sie wieder explizit Berücksichtigung.

<sup>3</sup>Derselbe Fall einer zweiten  $\vec{k}$ -Abhängigkeit tritt im übrigen auf, wenn für lineare Antwortfunktionen die  $\vec{k}$ -Abhängigkeit der Matrixelemente bei der Linearisierung mit in Betracht gezogen werden soll.

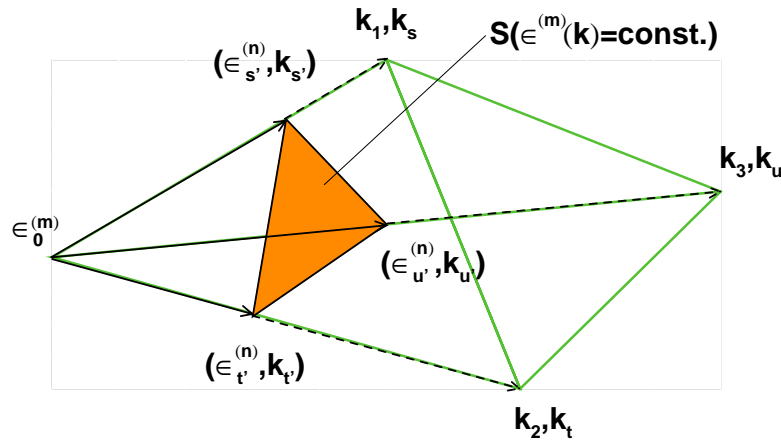


Abbildung B.3: Isoenergiefläche  $S(\epsilon^{(m)}) = S_0$  im Tetraeder für eine nichtlineare Antwortfunktion zweiter Ordnung. Die Zuordnung der Vektoren  $\vec{k}_s, \vec{k}_t, \vec{k}_u$  und  $\vec{k}_{s'}, \vec{k}_{t'}, \vec{k}_{u'}$  erfolgt gemäß  $\epsilon_{s'}^{(n)} \leq \epsilon_{t'}^{(n)} \leq \epsilon_{u'}^{(n)}$ .

Wie aus Abb. B.3 ersichtlich wird, sind die Schnittpunkte der Fläche  $S_\gamma(\epsilon^{(m)}(\vec{k}) = \text{const.})$  mit den Vektoren  $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$  eindeutig durch die Energien  $\epsilon_{s'}^{(n)}, \epsilon_{t'}^{(n)}, \epsilon_{u'}^{(n)}$  gegeben, die wir anhand der Relation  $\epsilon_{s'}^{(n)} \leq \epsilon_{t'}^{(n)} \leq \epsilon_{u'}^{(n)}$  definieren. Zu diesen Punkte korrespondieren die Vektoren  $\vec{k}_{s'}, \vec{k}_{t'}, \vec{k}_{u'}$ , deren Verlängerungen  $\vec{k}_s, \vec{k}_t, \vec{k}_u$  den Vektoren  $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$  entsprechen. An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Zuordnung der  $\vec{k}_s, \vec{k}_t, \vec{k}_u$  zu den  $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$  in einer beliebigen, allein durch die Größenverhältnisse der  $\epsilon_{i'}^{(n)}$  bestimmten Weise erfolgt! Es gibt sechs verschiedene Möglichkeiten der Besetzung des Tripels:

$$(\vec{k}_s, \vec{k}_t, \vec{k}_u) \in \left\{ (\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3), (\vec{k}_1, \vec{k}_3, \vec{k}_2), (\vec{k}_2, \vec{k}_1, \vec{k}_3), (\vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_1), (\vec{k}_3, \vec{k}_1, \vec{k}_2), (\vec{k}_3, \vec{k}_2, \vec{k}_1) \right\}. \quad (\text{B.20})$$

Für die weitere Darstellung wählen wir beispielhaft den Fall  $(s, t, u) = (1, 2, 3)$ . Wir definieren die  $\epsilon_s^{(m)} \leq \epsilon_t^{(m)} \leq \epsilon_u^{(m)}$  als die Energien  $\epsilon_i^{(m)}$  an den Tetraederecken, die durch die  $(\vec{k}_s, \vec{k}_t, \vec{k}_u)$  bezeichnet werden (und analog für  $\epsilon_{i'}^{(n)}$ ). Aus Gl. (B.17) folgt die Berechnungsvorschrift für die  $\epsilon_{i'}^{(n)}$

$$\begin{aligned} \epsilon_{s'}^{(n)} &= \epsilon_0^{(n)} + (\epsilon^{(m)} - \epsilon_0^{(m)}) \frac{\epsilon_{s0}^{(n)}}{\epsilon_{s0}^{(m)}} \\ \epsilon_{t'}^{(n)} &= \epsilon_0^{(n)} + (\epsilon^{(m)} - \epsilon_0^{(m)}) \frac{\epsilon_{t0}^{(n)}}{\epsilon_{t0}^{(m)}} \\ \epsilon_{u'}^{(n)} &= \epsilon_0^{(n)} + (\epsilon^{(m)} - \epsilon_0^{(m)}) \frac{\epsilon_{u0}^{(n)}}{\epsilon_{u0}^{(m)}}. \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

Damit kennen wir die Eckenenergien  $\epsilon_{i'}^{(n)}$  der Isoenergiefläche  $S(\epsilon^{(m)})$ . Aufgrund der Linearisierung der Energien  $\epsilon^{(n)}$  kann diese Fläche als Aufeinanderfolge von Linien gleicher Energie  $\epsilon^{(n)}(\vec{k}) = \text{const.}$ , also von Isoenergielinien  $L(\epsilon^{(n)}(\vec{k}) = \text{const.})$  aufgefaßt werden. Damit können wir in Analogie zu Gl. (B.18) die Integration über die Fläche  $S$  in eine Integration über alle Isoenergielinien  $L$  überführen

$$\int_{S_\gamma} \frac{dS}{|\vec{b}^{(m)}|} \{ \dots \} \Rightarrow \int_{\epsilon_{s'}^{(n)}}^{\epsilon_{u'}^{(n)}} d\epsilon^{(n)} \frac{L(\epsilon^{(n)})}{|\vec{b}^{(m)}| |\vec{b}_\perp^{(n)}|} \{ \dots \}, \quad (\text{B.22})$$

wobei  $\{\dots\}$  den Integranden aus Gl. (B.18) bezeichnet und  $\vec{b}_\perp^n$  der Gradient der  $\epsilon^{(n)}$  innerhalb der Fläche  $S$  ist. Wir haben hiermit also die Integration einer Größe mit zweifacher  $\vec{k}$ -Abhängigkeit in die Bestimmung geometrischer Gebilde konstanter Energie umgewandelt, wie bereits bei der linearen Antwortfunktion. Im Vergleich zum vorherigen Abschnitt haben diese Gebilde eine (um eins) geringere Dimension. Damit wird an dieser Stelle auch klar, in welcher Weise ein Integrand mit dreifacher  $\vec{k}$ -Abhängigkeit zu handhaben wäre: das Verfahren läuft dann auf die Bestimmung der Punkte bestimmter Energie (oder bestimmter Werte der Matrixelemente) auf den Isoenergielinien hinaus; dieser Fall tritt ein bei der Berechnung von nichtlinearen Antwortfunktionen in dritter Ordnung Störungstheorie bzw. im vorliegenden Fall bei Berücksichtigung der Variation der Matrixelemente.

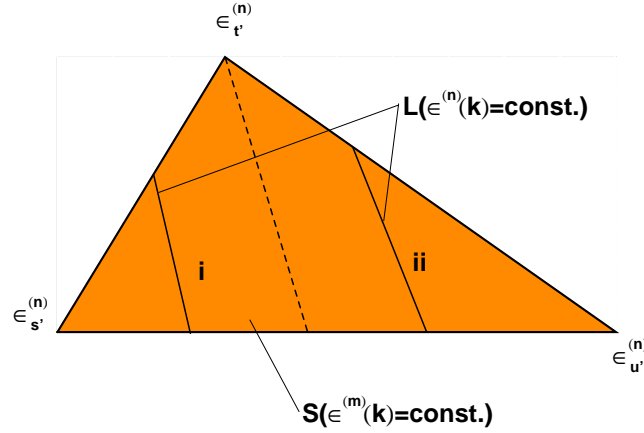


Abbildung B.4: Linien konstanter Energie  $\epsilon^{(n)}$  in der Isoenergiefläche  $S(\epsilon^{(m)})$  mit den beiden Regionen (i,ii).

In Analogie zur linearen Antwortfunktion wollen wir die Länge der Isoenergielinien in Abhängigkeit der bekannten Energien an den Tetraederecken darstellen. Wie aus Abb. B.4 ersichtlich ist, haben wir auch hier zwei verschiedene Fälle (Regionen) zu unterscheiden:

$$\begin{aligned} \epsilon_{s'}^{(n)} &\leq \epsilon^{(n)} \leq \epsilon_{t'}^{(n)} & \text{(i)} \\ \epsilon_{t'}^{(n)} &\leq \epsilon^{(n)} \leq \epsilon_{u'}^{(n)} & \text{(ii),} \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

in denen jeweils verschiedene Bezugspunkte ( $\vec{k}_{s'}$  oder  $\vec{k}_{u'}$ ) zu wählen sind. Wegen der Linearisierung finden wir  $L$  mit Hilfe von Gl. (B.17) in Region (i) als

$$\begin{aligned} L(\epsilon^{(n)}) &= \left| (\vec{k}_{u'} - \vec{k}_{s'}) \left[ \frac{\epsilon^{(n)} - \epsilon_{s'}^{(n)}}{\epsilon_{u'}^{(n)} - \epsilon_{s'}^{(n)}} \right] - (\vec{k}_{t'} - \vec{k}_{s'}) \left[ \frac{\epsilon^{(n)} - \epsilon_{s'}^{(n)}}{\epsilon_{t'}^{(n)} - \epsilon_{s'}^{(n)}} \right] \right| \\ &= \left[ \tilde{\epsilon}^{(n)} - \tilde{\epsilon}^{(m)} \left( \frac{\epsilon_{s0}^{(n)}}{\epsilon_{s0}^{(m)}} \right) \right] \Gamma_{us,ts} \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}^{(m)} &= \epsilon^{(m)}(\vec{k}) - \epsilon_0^{(m)}, & \tilde{\epsilon}^{(n)} &= \epsilon^{(n)}(\vec{k}) - \epsilon_0^{(n)}, \\ \Delta_{su} &= \epsilon_{s0}^{(m)} \epsilon_{u0}^{(n)} - \epsilon_{s0}^{(n)} \epsilon_{u0}^{(m)}, & \Delta_{st} &= \epsilon_{s0}^{(m)} \epsilon_{t0}^{(n)} - \epsilon_{s0}^{(n)} \epsilon_{t0}^{(m)}, \\ \Gamma_{us,ts} &= \left| \frac{\epsilon_{s0}^{(m)}}{\Delta_{su} \Delta_{st}} \right| V |\vec{b}_\perp^{(n)}| |\vec{b}^{(m)}|. \end{aligned}$$

In Region (ii) ergibt sich dementsprechend

$$L(\epsilon^{(n)}) = \left[ \tilde{\epsilon}^{(n)} - \tilde{\epsilon}^{(m)} \left( \frac{\epsilon_{u0}^{(n)}}{\epsilon_{u0}^{(m)}} \right) \right] \Gamma_{su,tu}. \quad (\text{B.25})$$

Die Linienelemente  $L$  sind durch relativ komplizierte Ausdrücke gegeben, nichtsdestoweniger sind sie für ein gegebenes Paar  $(\epsilon^{(m)}(\vec{k}), \epsilon^{(n)}(\vec{k}))$  konstant und allein aus den Energien an den Tetraederecken zu bestimmen. Damit wird auch für diesen Fall deutlich, daß das Resultat völlig unabhängig von der speziellen Form des Tetraeders ist.

Ziehen wir nun die explizite Form des Integranden aus Gl. (B.15) in Betracht, vereinfachen sich wegen der in den Matrixelementen auftretenden  $\delta$ -Funktionen die entstehenden Ausdrücke noch etwas. Wir gewinnen schließlich aus Gl. (B.19) für den  $2\hbar\omega$ -Term

$$g_\gamma^{(2)}(\omega) = \sum_{mn} \frac{16V}{(\epsilon^{(m)})^3} G_{mn}^{\alpha\beta\gamma} \times \quad (\text{B.26})$$

$$\times \left\{ \left( \frac{\epsilon^{(m)}}{2} - \epsilon_{s'}^{(n)} \right) \left| \frac{\epsilon_{s0}^{(m)}}{\Delta_{su}\Delta_{st}} \right| \ln \left| \frac{2\epsilon_{t'}^{(n)} - \epsilon^{(m)}}{2\epsilon_{s'}^{(n)} - \epsilon^{(m)}} \right| + \left( \frac{\epsilon^{(m)}}{2} - \epsilon_{u'}^{(n)} \right) \left| \frac{\epsilon_{u0}^{(m)}}{\Delta_{su}\Delta_{tu}} \right| \ln \left| \frac{2\epsilon_{t'}^{(n)} - \epsilon^{(m)}}{2\epsilon_{u'}^{(n)} - \epsilon^{(m)}} \right| \right\}$$

mit  $G_{mn}^{\alpha\beta\gamma} = G_{ijl}^{\alpha\beta\gamma}$ , und in Analogie dazu für den  $\hbar\omega$ -Term

$$g_\gamma^{(1)}(\omega) = \sum_{mn} \frac{V}{(\epsilon^{(m)})^3} \times \quad (\text{B.27})$$

$$\times \left\{ G_{mn}^{I\alpha\beta\gamma} \left[ (2\epsilon^{(m)} - \epsilon_{s'}^{(n)}) \left| \frac{\epsilon_{s0}^{(m)}}{\Delta_{su}\Delta_{st}} \right| \ln \left| \frac{\epsilon_{s'}^{(n)} - 2\epsilon^{(m)}}{\epsilon_{t'}^{(n)} - 2\epsilon^{(m)}} \right| + (2\epsilon^{(m)} - \epsilon_{u'}^{(n)}) \left| \frac{\epsilon_{u0}^{(m)}}{\Delta_{su}\Delta_{tu}} \right| \ln \left| \frac{\epsilon_{u'}^{(n)} - 2\epsilon^{(m)}}{\epsilon_{t'}^{(n)} - 2\epsilon^{(m)}} \right| \right] \right.$$

$$\left. + G_{mn}^{II\alpha\beta\gamma} \left[ (\epsilon^{(m)} + \epsilon_{s'}^{(n)}) \left| \frac{\epsilon_{s0}^{(m)}}{\Delta_{su}\Delta_{st}} \right| \ln \left| \frac{\epsilon_{t'}^{(n)} + \epsilon^{(m)}}{\epsilon_{s'}^{(n)} + \epsilon^{(m)}} \right| + (\epsilon^{(m)} + \epsilon_{u'}^{(n)}) \left| \frac{\epsilon_{u0}^{(m)}}{\Delta_{su}\Delta_{tu}} \right| \ln \left| \frac{\epsilon_{t'}^{(n)} + \epsilon^{(m)}}{\epsilon_{u'}^{(n)} + \epsilon^{(m)}} \right| \right] \right\}$$

mit  $G_{mn}^{I\alpha\beta\gamma} = G_{ilj}^{\alpha\beta\gamma}$  und  $G_{mn}^{II\alpha\beta\gamma} = G_{jli}^{\alpha\beta\gamma}$ . Mit den Matrixelementen ist dabei analog zum linearen Fall zu verfahren (vgl. Gl. (B.14)), wir benutzen anstelle der vollen  $\vec{k}$ -Abhängigkeit das arithmetische Mittel der Matrixelemente an den Tetraederecken. Im Falle kubischer Symmetrie können die Matrixelemente  $G_{ijl}^{\alpha\beta\gamma}$ ,  $G_{ilj}^{\alpha\beta\gamma}$  und  $G_{jli}^{\alpha\beta\gamma}$  unter Ausnutzung der Zeitumkehrsymmetrie ineinander überführt und dadurch die obigen Ausdrücke  $g_\gamma^{(2)}(\omega)$  und  $g_\gamma^{(1)}(\omega)$  zusammengefaßt werden.

Abschließend muß noch erwähnt werden, daß Entartungsfälle (Gleichheit von Tetraedereckenenergien) große numerische Fehler verursachen können, wenn sie nicht speziell berücksichtigt werden. Im Falle linearer Antwortfunktionen genügte es in der vorliegenden Arbeit, die Entartung durch geringe Korrekturen im Bereich der numerischen Rechengenauigkeit aufzuheben. Andernfalls ist es nötig, solche Grenzfälle analytisch zu behandeln, wie es z.B. in [RH81] vorgeführt wurde. Im Falle der nichtlinearen Suszeptibilität ist die explizite Handhabung der Entartung notwendig. Dazu müssen ebenfalls analytisch die Grenzfälle der Gleichungen (B.26, B.27) betrachtet werden. Einen wesentlichen, weil häufig auftretenden Fall stellt die Entartung bzw. Parallelität von  $\epsilon^{(m)}$  und  $\epsilon^{(n)}$  dar. In diesem Fall verschwindet der Gradient  $\vec{b}_\perp^{(n)}$ , und wir erhalten anstelle des Integrals über die Linienelemente  $L$  den durch Gl. (B.10) bzw. (B.12) gegebenen Inhalt der Fläche  $S((\epsilon^{(m)}, \epsilon^{(n)}) = \text{const.})$ . Von Bedeutung sind auch zufällige Entartungen der  $\epsilon_{i'}^{(n)}$  oder der  $\epsilon_i^{(m)}$ , die analog behandelt werden.

# Anhang C

## C.1 Polytypie des Siliziumkarbid

Das Material Siliziumkarbid besitzt die Eigenschaft der Polytypie – es kristallisiert nicht in einer einzigen Struktur, sondern kann in verschiedenen Kristallstrukturen auftreten. Die SiC-Kristalle werden aus übereinanderliegenden Doppelschichten zweier atomarer Sublagen von jeweils Si- oder C-Atomen gebildet, man spricht auch von einer Stapelung der Doppelschichten. Dabei können die Atome einer Doppelschicht unterschiedliche räumliche Positionen bzgl. der Positionen der Atome der benachbarten Doppelschichten besetzen. Dem entsprechen verschiedene Möglichkeiten, die Doppelschichten aufeinander anzuordnen. Die Vielzahl der Kombinationen dieser Möglichkeiten bei der Anordnung der Schichten eines Kristalls bedingt die Vielzahl der möglichen Strukturen. Jede solche Struktur, die sich durch eine bestimmte, sich periodisch wiederholende Stapelfolge der Si-C-Doppelschichten auszeichnet, wird Polytyp genannt. Inzwischen sind bereits mehr als 200 verschiedene Polytypen bekannt.

Es werden drei verschiedene Kristallstrukturen beobachtet, in denen SiC-Polytypen auftreten können. Das sind Strukturen mit hexagonaler (H), kubischer (C) oder rhomboedrischer (R) Symmetrie. Im Falle kubischer Symmetrie gibt es nur einen möglichen Polytyp, das 3C-SiC, der Zinkblende-Struktur besitzt (mit dem Bravaisgitter *fcc* und der Stapelfolge *ABC*). Im Gegensatz dazu sind viele hexagonale und rhomboedrische Strukturen möglich, als deren wichtigste Vertreter wir die kurzperiodischen hexagonalen Polytypen 2H, 4H und 6H untersucht haben. Die größtmögliche Hexagonalität besitzt der 2H-Polytyp, der in Wurtzit-Struktur kristallisiert (mit dem Bravaisgitter *hcp* und der Stapelfolge *AB*). Die Bezeichnung der einzelnen Polytypen erfolgt in dieser Arbeit nach dem Vorschlag von Ramsdell [R74]. In Tab. C.1 sind die vorgestellten Polytypen sowie ihre Stapelfolge noch einmal aufgeführt, außerdem ist der Grad ihrer Hexagonalität angegeben. Die Hexagonalität (zur Erklärung siehe S. xiii) stellt einen übersichtlichen Maßstab für vergleichende Betrachtungen der physikalischen Eigenschaften verschiedener Polytypen dar. Mit unserer Wahl der untersuchten Polytypen überstreichen wir den gesamten Bereich

Polytyp	2H	4H	6H	3C
Hexagonalität [%]	100	50	33.33	0
Stapelfolge	AB	ABCB	ABCACB	ABC

Tabelle C.1: Die wichtigsten, in der vorliegenden Arbeit untersuchten SiC-Polytypen in der Reihenfolge ihrer Hexagonalität. Angegeben sind deren Notation entsprechend Ref. [R74], ihre Hexagonalität sowie ihre jeweilige Stapelfolge.

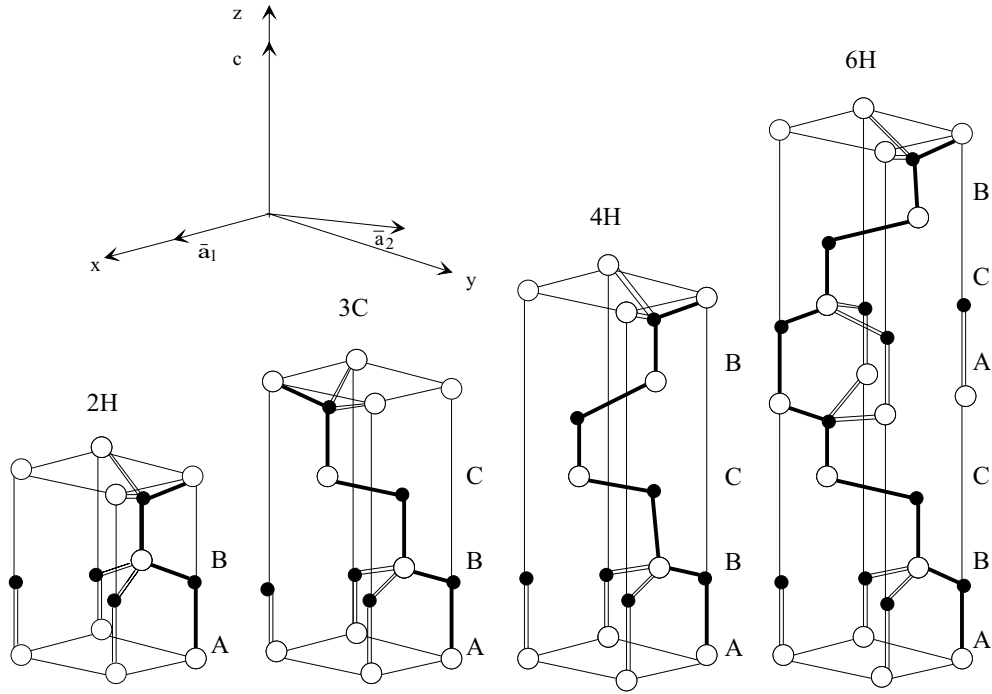


Abbildung C.1: Geometrische Strukturen der untersuchten SiC-Polytypen in der Reihenfolge ihrer Zellengröße, wobei die Si-Atome weiß und die C-Atome schwarz dargestellt sind. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die  $fcc$ -Struktur ebenfalls in einer hexagonalen (3H-) Zelle dargestellt und berechnet. Das Koordinatensystem wird üblicherweise so gewählt, daß die  $c$ -Achse der Stapelrichtung der Si-C-Doppelschichten entspricht.

der Hexagonalität (von 0% bis 100%), wobei die Polytypen 3C und 2H die Extreme bilden.

In Abb. C.1 sind eine nichtprimitive 3C- und die primitiven  $n$ H-Elementarzellen der betrachteten Polytypen des SiC dargestellt. Der kubische Polytyp wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit und besseren Vergleichbarkeit mit den anderen, hexagonalen Polytypen ebenfalls in einer hexagonalen Zelle, der 3H-Zelle dargestellt, welche das dreifache Volumen der kubischen primitiven Elementarzelle besitzt. Jeder Polytyp mit der Zelle  $n$ H enthält  $n$  Si-C-Doppelschichten; jede Doppelschicht enthält zwei Atome, ein Si- und ein C-Atom. Das in Abb. C.1 ebenfalls angegebene Koordinatensystem wird i. allg. so gewählt, daß die Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  in der Ebene der Doppelschichten liegen, während  $\vec{c}$  der Wachstumsrichtung, also der Stapelrichtung entspricht. Die primitiven Gittervektoren sind durch

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0), \quad \vec{a}_2 = a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \quad \vec{c} = c(0, 0, 1) \quad (\text{C.1})$$

gegeben, wobei sich die hexagonale Gitterkonstante  $a$  aus der kubischen Gitterkonstanten  $a_{lat}$  der Zinkblende-Struktur durch die Relation  $a = \frac{1}{\sqrt{2}}a_{lat}$  ergibt. Diese Größe bleibt für alle Polytypen nahezu konstant, während die andere hexagonale Gitterkonstante  $c$  in Abhängigkeit von den Polytypen variiert. (Im speziellen Fall der Zinkblende-Struktur gilt  $c = \sqrt{6}a$ .) Daraus ist bereits zu erkennen, daß die spezifischen Unterschiede zwischen den Polytypen mit der Stapelrichtung, also der  $c$ -Achse verbunden sind.

Zur besseren Veranschaulichung der Stapelfolge sind in Abb. C.2 die Kettenstrukturen

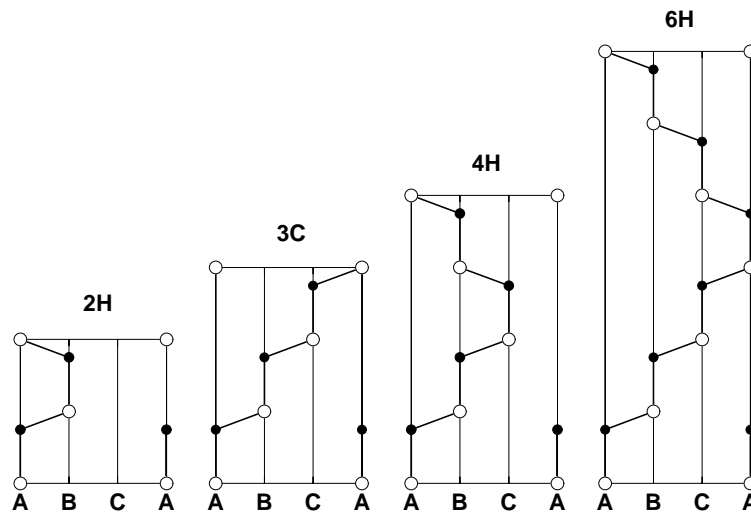


Abbildung C.2: Kettenstrukturen der untersuchten SiC-Polytypen in der Reihenfolge ihrer Zellengröße, wobei die Si-Atome weiß und die C-Atome schwarz dargestellt sind. Die Schnittfläche schneidet die Elementarzelle in der Richtung  $(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)$  (vgl. Abb. C.1).

der verschiedenen Polytypen gezeigt. Dargestellt sind die Schnittflächen durch die Elementarzellen aus Abb. C.1 parallel zu der Flächendiagonalen, die durch  $(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)$  gegeben wird. An dieser Stelle wird ersichtlich, daß  $A, B, C$  die Projektion der Positionen der zur  $c$ -Achse parallelen Si-C-Bindung auf die Grundfläche der Elementarzelle bezeichnet. Die unterschiedliche Stapelung der Si-C-Doppelschichten aufeinander entsprechend der verschiedenen Möglichkeiten  $A, B, C$  ist deutlich zu erkennen. Folgen wir dem Verlauf der angedeuteten Kette, gelangen wir zu der für den jeweiligen Polytyp charakteristischen Stapelfolge, die auch in Tab. C.1 angegeben ist. Aus dieser Darstellung geht noch einmal deutlich hervor, daß die verschiedenen Polytypen sich lediglich durch die unterschiedliche Aufeinanderfolge der Si-C-Doppelschichten voneinander unterscheiden (d.h. parallel zur  $c$ -Achse), nicht aber innerhalb der Schichten (d.h. senkrecht zur  $c$ -Achse).

Darüber hinaus sind die Kettenstrukturen gut geeignet, den Begriff der Hexagonalität zu erläutern. Die Hexagonalität ist ein Maß für die relative Zahl an hexagonalen Si-C-Doppelschichten zur Gesamtzahl aller Si-C-Doppelschichten. Eine Doppelschicht wird als hexagonal bezeichnet, wenn die darüber- und die darunterliegende Doppelschicht gleich positioniert sind (bzgl.  $A, B, C$ ), während eine kubische Doppelschicht dadurch ausgezeichnet ist, daß die Stapelrichtung zwischen der darüber- und der darunterliegenden Doppelschicht nicht umklappt (vgl. Abb. C.2). Am besten kann man sich dies an den extremen Polytypen 2H und 3C veranschaulichen: während der 2H-Polytyp nur hexagonale Doppelschichten besitzt, besteht der 3C-Polytyp nur aus kubischen. Alle anderen Polytypen sind aus hexagonalen und kubischen Doppelschichten aufgebaut.

Da in dieser Arbeit des öfteren auf die Bandstrukturen der Polytypen Bezug genommen wird, sind diese in Abb. C.3 dargestellt. Desweiteren sind in Tab. C.2 die Bandenergien des obersten Valenz- bzw. untersten Leitungsbandes an Hochsymmetriepunkten der hexagonalen Brillouinzone für die untersuchten Polytypen angegeben. Die in Abb. C.3 und Tab. C.2 verwendeten Daten wurden der Arbeit von Kaeckell [K96] entnommen.

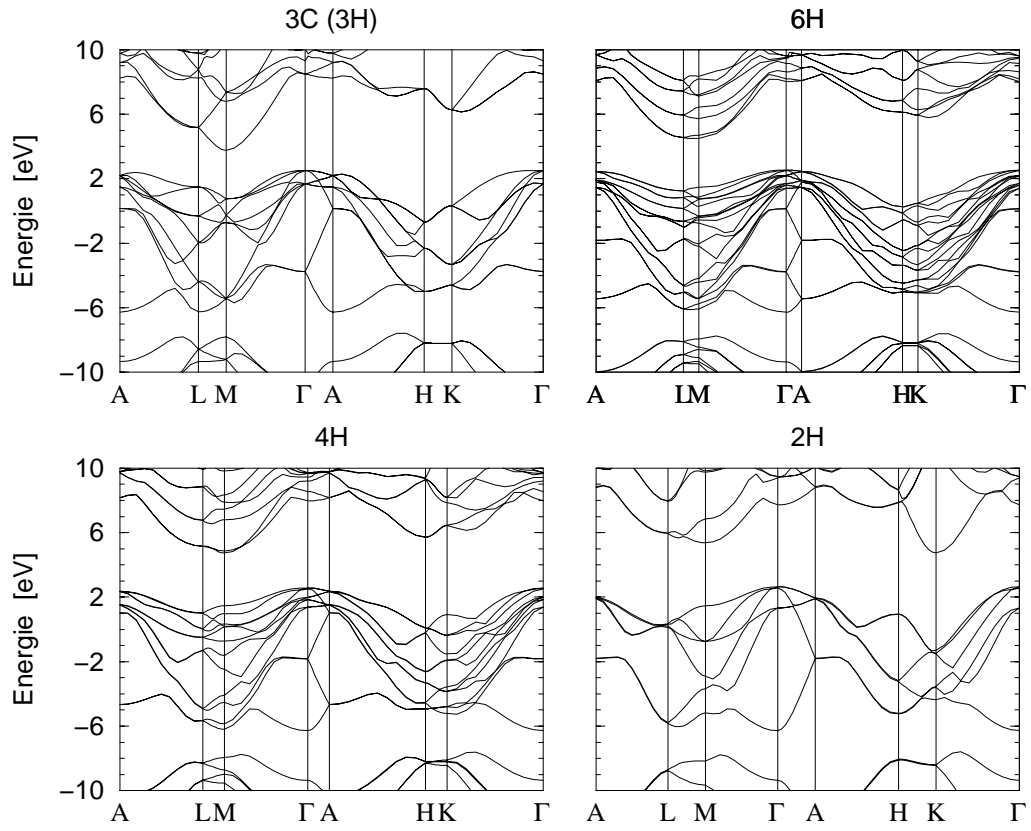


Abbildung C.3: DFT-LDA-Bandstrukturen der verschiedenen SiC-Polytypen (aus Ref. [K96]).

Polytyp	Band	$\Gamma$	A	K	H	M	L
3C	<i>c</i>	5.99	5.74	3.78	5.08	1.27	2.66
	<i>v</i>	0.00	-0.32	-2.19	-3.20	-1.76	-1.03
6H	<i>c</i>	5.49	5.55	3.41	3.59	1.98	2.01
	<i>v</i>	0.00	-0.08	-2.06	-2.27	-1.08	-1.29
4H	<i>c</i>	5.40	5.60	3.88	3.15	2.18	2.59
	<i>v</i>	0.00	-0.19	-1.65	-2.47	-1.11	-1.53
2H	<i>c</i>	5.07	6.15	2.10	5.21	2.72	3.31
	<i>v</i>	0.00	-0.68	-3.93	-1.69	-1.17	-2.31

Tabelle C.2: DFT-LDA-Energien für das höchste Valenzband (*v*) und das niedrigste Leitungsband (*c*) an Hochsymmetriepunkten der hexagonalen Brillouinzone, für die verschiedenen SiC-Polytypen (aus Ref. [K96]). Zum Vergleich wurden die Valanzbandmaxima zu Null gesetzt.



# Anhang D

## D.1 III-V-Halbleiter

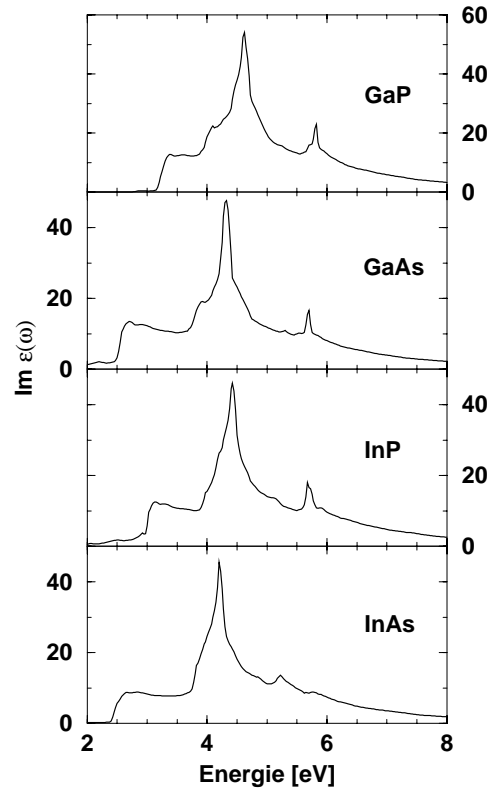


Abbildung D.1: Imaginärteil der dielektrischen Funktion der betrachteten III-V-Halbleiter.

Material	$E_0$ [eV]	$E_1$ [eV]	$E_2$ [eV]	$\varepsilon_\infty$	$d$ [Å]	$V_2$ [eV]	$V_3$ [eV]	$\alpha_p$
GaP	2.65	3.26	4.63	10.62	2.32	-4.41	2.41	0.48
GaAs	1.34	2.56	4.23	10.86	2.41	-4.09	2.16	0.46
InP	1.83	3.02	4.43	9.86	2.46	-3.80	2.70	0.58
InAs	0.85	2.50	4.20	9.47	2.54	-3.60	2.45	0.56

Tabelle D.1: Verschiedene Materialparameter der betrachteten III-V-Halbleiter. Angegeben sind die DFT-LDA-Energien der Übergänge  $E_0$ ,  $E_1$  und  $E_2$ , die berechneten dielektrischen Konstanten  $\varepsilon_\infty$ , die Bindungslänge  $d$ , die kovalente Energie  $V_2$ , die polare Energie  $V_3$  und die Polarität  $\alpha_p$ . (Die Werte  $V_2$ ,  $V_3$  und  $\alpha_p$  sind aus Ref. [H80] entnommen.)

# Literatur

- [A62] S.L. Adler, Phys. Rev. **126**, 413 (1962).
- [A72] D.E. Aspnes, Phys. Rev. B **6**, 4648 (1972).
- [AB88] M. Alouani, L. Brey und N.E. Christensen, Phys. Rev. B **37**, 1167 (1988).
- [AG62] A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov und I.Y. Dzyaloshinski, *Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics*, Oxford-NY-Toronto-Sydney 1965; russ. Original: Moskau 1962.
- [AG96] B. Adolph, V.I. Gavrilenko, K. Tenelsen und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **53**, 9797 (1996).
- [AK60] V. Ambegaokar und W. Kohn, Phys. Rev. **117**, 423 (1960).
- [AM59] R.F. Adamsky und K.M. Merz, Z. Kristallogr. **111**, 350 (1959).
- [AS75] P.E. Aspnes und A.A. Studna, Appl. Opt. **14**, 220 (1975).
- [AS83] P.E. Aspnes und A.A. Studna, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).
- [AS95] C. Aversa und J.E. Sipe, Phys. Rev. B **52**, 14636 (1995).
- [B71] B. Bartning, Opt. Commun. **4**, 78 (1971).
- [B72] W. Brauer, *Einführung in die Elektronentheorie der Metalle*, AV Geest und Portig, Leipzig 1972.
- [B93] F. Bechstedt, Adv. Solid State Phys. **32**, 161 (1993).
- [BC90] P.N. Butcher und D. Cotter, *Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, Cambridge 1990.
- [BH82] G.B. Bachelet, D.R. Hamann und M. Schlüter, Phys. Rev. b **26**, 4199 (1982).
- [BJ91] P. Boucard, F.H. Julien, D.D. Yang, J.M. Lourtioz, E. Rosencher und P. Bois, Opt. Lett. **16**, 199 (1991).
- [BK95] F. Bechstedt und P. Käckell, Phys. Rev. Lett. **75**, 2180 (1995); Appl. Surf. Sci. **104/105**, 490 (1996).
- [BK97] F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen und J. Furthmüller, phys. stat. sol. (b) **202**, 35 (1997).
- [BM63] P.N. Butcher und T.P. McLean, Proc. Phys. Soc. (London) **81**, 219 (1963); **83**, 579 (1964).

- [BO27] M. Born und R. Oppenheimer, Ann. d. Physik (4), **84**, 457 (1927).
- [BP74] G.L. Bir und G.E. Pikus, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*, John Wiley & Sons, Jerusalem 1974; russ. Original: Moskau 1972.
- [BR86] S. Baroni und R. Resta, Phys. Rev. B **33**, 7017 (1986).
- [BS75] D. Bethune, A.J. Schmidt und Y.R. Shen, Phys. Rev. B **11**, 3867 (1975).
- [BT97] F. Bechstedt, K. Tenelsen, B. Adolph und R. Del Sole, Phys. Rev. Lett. **78**, 1528 (1997).
- [BW93] U. von Barth und A.R. Williams, in *Theory of the inhomogeneous Electron Gas*, editiert von S. Lundqvist und N.H. March, Plenum, NY 1993.
- [CA80] D.M. Ceperley und B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [CB76] M.M. Choy und R.L. Byer, Phys. Rev. B **14**, 1693 (1976).
- [CC73] D.J. Chadi und M.L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [CD65] R.K. Chang, J. Ducuing und N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett. **15**, 415 (1965).
- [CH64] W. J. Choyke, D. R. Hamilton und L. Patrick, Phys. Rev. **133**, A 1163 (1964).
- [CJ97] M. Cardona, R.L. Johnson und G. Jungk, (private Mitteilung).
- [CL94] J. Chen, Z.H. Levine und J.W. Wilkins, Phys. Rev. B **50**, 11514 (1994), Appl. Phys. Lett. **66**, 1129 (1995).
- [CM94] A. Dal Corso und F. Mauri, Phys. Rev. B **50**, 5756 (1994); A. Dal Corso, F. Mauri und A. Rubio, Phys. Rev. B **53**, 15638 (1996).
- [CP85] R. Car und M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [CS93] G. Cappellini, R. Del Sole, L. Reining und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **47**, 9892 (1993); F. Bechstedt, R. Del Sole, G. Cappellini und L. Reining, Solid State Commun. **84**, 765 (1992).
- [DB97] J.F. Dobson, M.J. Bünner und E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **79**, 1905 (1997).
- [DG95] L. Dressler, K. Goetz und J. Kräußlich, phys. stat. sol. (a) **148**, 81 (1995).
- [DH92] R. Daling, W. van Haeringen und B. Farid, Phys. Rev. B **45**, 8970 (1992).
- [E57] R.J. Elliott, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
- [EC59] H. Ehrenreich und M.H. Cohen, Phys. Rev. **115**, 786 (1959).
- [EF92] B. Engel und F. Farid, Phys. Rev. B **46**, 15812 (1992).
- [F39] M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity*, London 1839.

- [F88] E. Fick, *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie*, AULA-Verlag, Wiesbaden 1988.
- [FH61] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters und G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).
- [G84] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Silicon Suppl. Vol. **B2**, Springer, Tokyo 1984.
- [GB75] G. Gilat und N.R. Bharatiya, Phys. Rev. B **12**, 3479 (1975); G. Gilat und Z. Kam, Phys. Rev. Lett. **22**, 715 (1969); G. Gilat und L. Bohlin, Solid State Commun. **7**, 1727 (1969).
- [GB89] F. Gygi und A. Baldereschi, Phys. Rev. Lett. **62**, 2160 (1989).
- [GB97] V.I. Gavrilenko und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **55**, 55 (1997).
- [GK90] X. Gonze, P. Kaeckell und M. Scheffler, Phys. Rev. B **41**, 12264 (1990); X. Gonze, R. Stumpf und M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 8503 (1991).
- [GL76] O. Gunnarson und B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [GM91] E. Ghahramani, D.J. Moss und J.E. Sipe, Phys. Rev. B **43**, 8990 (1991).
- [GR66] G. Gilat und L.J. Raubenheimer, Phys. Rev. **144**, 390 (1966).
- [GS88] R.W. Godby, M. Schlüter und L.J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1988).
- [GV95] M. Graf und P. Vogl, Phys. Rev. B **51**, 4950 (1995).
- [H53] L. Van Hove, Phys. Rev. B **89**, 1189 (1953).
- [H57] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **243**, 336 (1957).
- [H65] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [H78] W. Hanke, Adv. Phys. **27**, 287 (1978).
- [H80] W.A. Harrison, *The bonding Properties of Semiconductors*, MICROSCIENCE **3**, 48, SRI International, Menlo Park, California 1983.
- [H83] F.J. Himpsel, Adv. Phys. **32**, 1 (1983).
- [H90] F.J. Himpsel, Surf. Sci. Reports **12**, 3 (1990).
- [HB98] B. Holm und U. v. Barth, Phys. Rev. B **57**, 2108 (1998).
- [HC92] V. Heine, C. Cheng, G.E. Engel und R.J. Needs, in *Wide Band Gap Semiconductors*, ed. by T.D. Moustakas, J.I. Pankove und Y. Hamakawa, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **242**, 507, MRS, Pittsburgh 1992.
- [HC93] M.Z. Huang und W.Y. Ching, Phys. Rev. B **47**, 9449, 9464 (1993).

- [HF74] L.A. Hemstreet and C.Y. Fong, in: *Silicon Carbide-1973*, ed. by R.C. Marshall, J.W. Faust, und C.Y. Ryan, University of South Carolina Press, Columbia, SC 1974, p. 284.
- [HK64] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B3864 (1964).
- [HK84] M. Hanke, W. Kühn und R. Strehlow, phys. stat. sol. (b) **123**, K39 (1984).
- [HL69] L. Hedin und S. Lundqvist, Solid State Phys. **23**, 1 (1969).
- [HL85] M.S. Hybertsen und S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985); Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [HL87] M.S. Hybertsen und S.G. Louie, Phys. Rev. B **35**, 5585 (1987).
- [HS74] W. Hanke und L.J. Sham, Phys. Rev. Lett. **33**, 582 (1974).
- [HS79] W. Hanke und L.J. Sham, Phys. Rev. Lett. **43**, 387 (1979); Phys. Rev. B **21**, 4656 (1980).
- [HS95] J.L. P. Hughes und J.E. Sipe, Phys. Rev. B **53**, 10751 (1995); J.L. P. Hughes, Y. Wang und J.E. Sipe, Phys. Rev. B **55**, 13630 (1997).
- [HW90] J. Hama, M. Watanabe und T. Kato, J. Phys., Cond. Matter **2**, Nr. 36, 7445 (1990).
- [IS91] *Proc. of the 1991 Intern. Semicond. Device Research Symp.*, ed. by M. Shur, UVA, Charlottesville, VA 1991, p. 491.
- [IC97] Proc. Internat. Conf. SiC, III-Nitrides and Related Materials, Stockholm 1997, Eds. G. Pensl, H. Morkoç, B. Monemar, and E. Janzén, Mat. Sci. Forum **264-268**, (1998).
- [J52] P.D. Johnson, J. Opt. Soc. Am. **42**, 278 (1952); Rev. Sci. Instr. **28**, 833 (1957).
- [J75] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, NY 1975.
- [JA71] O. Jepsen und O.K. Andersen, Sol. State Commun. **9**, 1763 (1971).
- [JA84] O. Jepsen und O.K. Andersen, Phys. Rev. B **29**, 5965 (1984).
- [JP83] N. W. Jepps und T. F. Page, Prog. Cryst. Growth Charact. **7**, 259 (1983).
- [JW75] J.F. Janak, A.R. Williams und V. Moruzzi, Phys. Rev. B **11**, 1522 (1975).
- [K70] D.A. Kleinman, Phys. Rev. B **2**, 3139 (1970).
- [K83] L. Kleinman, Phys. Rev. B **28**, 1139 (1983).
- [K96] P. Kaeckell, *Siliziumkarbid - Strukturelle und elektronische Eigenschaften verschiedener Polytypen*, Dissertation, Universität Jena (1996).

- [K96'] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München, 1996.
- [KB82] L. Kleinman und D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [KB96] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone und D. Strauch, Phys. Rev. B **53**, 13400 (1996); K. Karch, P. Pavone, W. Wellenhofer, D. Strauch und R. Rößler, Phys. Rev. B **53**, 6071 (1996).
- [KH95] S. Karmann und J. Heber, (private Mitteilung).
- [KP97] J. Kalomiros, E.C. Paloura, C. Janowitz, B. Theys und A. Anagnostopoulos, Diamond and Related Materials **6**, 1547 (1997).
- [KS65] W. Kohn und L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [KW94] P. Kaeckell, B. Wenzien und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **50**, 17037 (1994).
- [L54] J. Lindhard, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd. **28**, No. 8 (1954).
- [L70] B.F. Levine, Phys. Rev. Lett. **25**, 440 (1970); Phys. Rev. B **7**, 2600 (1973).
- [L90] Z.H. Levine, Phys. Rev. B **42**, 3567 (1990).
- [LA89] Z.H. Levine und D.C. Allan, Phys. Rev. Lett. **63**, 1719 (1989); Phys. Rev. B **43**, 4187 (1991); **42**, 3567 (1990); **44**, 12781 (1991).
- [LB72] B.F. Levine und C.G. Bethea, Appl. Phys. Lett. **20**, 272 (1972).
- [LB82] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Ed. O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17, Pt. a, Springer, Berlin 1982.
- [LC75] S.G. Louie, J.R. Chelikowski und M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **34**, 155 (1975).
- [LE75] A.R. Lubinsky, D.E. Ellis, und G.S. Painter, Phys. Rev. B **11**, 1537 (1975).
- [LK74] H. Lotem, G. Koren und Y. Yacoby, Phys. Rev. B **9**, 3532 (1974).
- [LK95] A. Leventi-Peetz, E.E. Krasovski und W. Schattke, Phys. Rev. B **51**, 17965 (1995).
- [LL95] P.M. Lundquist, W.P. Lin, G.K. Wong, M. Razeghi und J.B. Ketterson, Appl. Phys. Lett. **66**, 1883 (1995).
- [LL97] W.R.L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S.N. Rashkeev und B. Segall, phys. stat. sol. (b) **202**, 5 (1997).
- [LL98] W.R.L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S.N. Rashkeev und B. Segall, in: Proc. Internat. Conf. SiC, III-Nitrides and Related Materials, Stockholm 1997, Eds. G. Pensl, H. Morkoç, B. Monemar, and E. Janzén, Mat. Sci. Forum **264-268**, 271 (1998).

- [LM93] W.P. Lin, P.M. Lundquist, E.D. Rippert, J.B. Ketterson und G.K. Wong, Appl. Phys. Lett. **63**, 2875 (1993).
- [LP92] K.H. Lee, C.H. Park, B.H. Cheong und K.J. Chang, Solid State Commun. **92**, 869 (1994).
- [LP93] S. Logothetidis, H.M. Polatoglou, J. Petalas, D. Fuchs und R.L. Johnson, Physica B **185**, 389 (1993).
- [LS93] W.R.L. Lambrecht, B. Segall, W. Suttrop, M. Yoganathan, R.P. Devaty, W.J. Choyke, J.A. Edmond, J.A. Powell, and M. Alouani, Appl. Phys. Lett. **63**, 2747 (1993).
- [LS94] W.R. Lambrecht, B. Segall, M. Yoganathan, W. Suttrop, R.P. Devaty, W.J. Choyke, J.A. Edmond, J. A. Powell und M. Alouani, Phys. Rev. B **50**, 10722 (1994).
- [LT72] G. Lehmann und M. Taut, phys. stat. sol. (b) **54**, 469 (1972).
- [M64] R.C. Miller, Appl. Phys. Lett. **5**, 17 (1964).
- [MN72] R.C. Miller und W.A. Nordland, Phys. Rev. B **5**, 4931 (1972).
- [MS59] P.C. Martin und J. Schwinger, Phys. Rev. **115**, 1342 (1959).
- [MS87] D.J. Moss, J. E. Sipe und H.M. van Driel, Phys. Rev. B **36**, 1153 (1987); B **36**, 9708 (1987).
- [NP58] P. Nozières und D. Pines, Phys. Rev. **109**, 741 (1958); 762 (1958); **113** 1254 (1959).
- [NS97] S. Niedermeier, H. Schillinger, S. Karmann, L. Dressler, K. Goetz, W. Richter und R. Sauerbrey, (unpublished).
- [PA91] A.D. Papadopoulos und E. Anastassakis, Phys. Rev. B **43**, 5090 (1991).
- [PC71] F.G. Parson und R.K. Chang, Opt. Commun. **3**, 173 (1971).
- [PE63] H.R. Philipp und H. Ehrenreich, Phys. Rev. **129**, 1550 (1963).
- [PE93] J.W. Palmour, J.A. Edmond, H.S. Kong und C.H. Carter Jr., Physica B **185**, 461 (1993).
- [PG96] M. Petersilka, U.J. Grossmann und E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **76**, 1212 (1996).
- [PZ81] J.P. Perdew und A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [R74] R.S. Ramsdell, Am. Min. **32**, 64 (1974).
- [R98'1] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht und B. Segall, Phys. Rev. B **57**, 3905 (1998).

- [R98'2] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht und B. Segall, Phys. Rev. B **57**, (1998).
- [RH81] S.Y. Ren und W.A. Harrison, Phys. Rev. B **23**, 762 (1981).
- [RP69] J.E. Rowe, F.H. Pollack und M. Cardona, Phys. Rev. Lett. **22**, 933 (1996).
- [S74] H. Stolz, *Einführung in die Vielelektronentheorie der Kristalle*, Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
- [S84] P. Streitenberger, phys. stat. sol. (b) **125**, 681 (1984).
- [S84'] Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, NY 1984.
- [S86] S. Singh, in *Handbook of Laser Science and Technology*, Ed. : M.J. Weber, CRC, Cleveland 1986, Vol. III, pt. 1, p. 88.
- [S88] G. Strinati, Riv. Nuovo Cimento **12**, 1 (1988).
- [S97] W.G. Schmidt, *Zum Einfluß dünner Metall- und Passivierungsschichten auf Oberflächen vom III-V-Verbindungshalbleitern*, Dissertation, Universität Jena (1997).
- [SC76] S.P. Singhal und J. Callaway, Phys. Rev. B **14**, 2347 (1976).
- [SF84] R. Del Sole und E. Fiorino, Phys. Rev. B **29**, 4631 (1984).
- [SG93] R. Del Sole und R. Girlanda, Phys. Rev. B **48**, 11789 (1993); **54**, 14376 (1996).
- [SG93] J.E. Sipe und E. Ghahramani, Phys. Rev. B **48**, 11705 (1993).
- [SG96] A. Seidl, A. Göring, P. Vogl, J.A. Majewski und M. Levy, Phys. Rev. B **53**, 3764 (1996).
- [SK66] L.J. Sham und W. Kohn, Phys. Rev. **145**, 561 (1966).
- [SP71] S. Singh, J.R. Potopowicz, L.G. Van Uitert und S.H. Wemple, Appl. Phys. Lett. **19**, 53 (1971).
- [SS94] R. Stumpf und M. Scheffler, Comp. Phys. Commun. **79**, 447 (1994).
- [TA94] S. Tyc und C. Adorno, Revue Technique Thomson-CSF **26**, 467 (1994).
- [VK66] A.P. Verma und P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, John Wiley & Sons, NY 1966.
- [VK97] D. Vogel, P. Krüger und J. Pollmann, Phys. Rev. B **55**, 12836 (1997).
- [VM72] J.A. Van Vechten und R.M. Martin, Phys. Rev. Lett. **28**, 446 (1972).
- [W63] N. Wiser, Phys. Rev. **129**, 62 (1963).
- [W66] B.E. Wheeler, Solid State Commun. **4**, 173 (1966).



- [W92] W. Windl, *Zur Raman-Streuung am Diamanten*, Diplomarbeit, Universität Regensburg (1992).
- [WB69] J.J. Wynne und N. Bloembergen, Phys. Rev. **188**, 1211 (1969).
- [WC95] B. Wenzien, G. Cappellini und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **51**, 14701 (1995).
- [WK81] C.S. Wang und B.M. Klein, Phys. Rev. B **24**, 3417 (1981).
- [WK95] B. Wenzien, P. Kaeckell, F. Bechstedt und G. Cappellini, Phys. Rev. B **52**, 10897 (1995).
- [WO64] W.C. Walker und J. Osantovski, Phys. Rev. A **134**, 153 (1964).
- [WS87] A. Williams und J. Soler, Bull. Am. Phys. Soc. B **32**, 562 (1987).
- [YC96] P.Y.Yu und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, Berlin Heidelberg 1996.
- [YK93] S. Yuan, H. Krenn, G. Springholz und G. Bauer, Phys. Rev. B **47**, 7213 (1993).

# Abbildungen

2.1	Fundamentales Gleichungssystem . . . . .	10
3.1	Zerlegung der hexagonalen IBZ . . . . .	37
3.2	Einfluß der Elektronenstrukturechnung . . . . .	39
3.3	Einfluß des Grenzübergangs $\vec{q} \rightarrow 0$ . . . . .	40
3.4	Einfluß der Leitungsbänder . . . . .	41
3.5	Einfluß der $\vec{k}$ -Punkte . . . . .	43
3.6	Vergleich der Tetraedermethoden . . . . .	44
4.1	Bandstruktur und dielektrische Funktion . . . . .	46
4.2	Beiträge der Band-Band-Übergänge (3C-SiC) . . . . .	47
4.3	Eichungseinfluß auf die dielektrische Funktion . . . . .	48
4.4	Eichungseinfluß auf optische Eigenschaften . . . . .	49
4.5	Vergleich mit experimentellen Spektren (Gruppe-IV-HL) . . . . .	52
4.6	Quasiteilchenkorrekturen zur dielektrischen Funktion (Gruppe-IV-HL) . . . . .	55
4.7	Zustandsdichten der Polytypen . . . . .	58
4.8	Dielektrische Tensoren der Polytypen . . . . .	60
4.9	Beiträge der Band-Band-Übergänge (Polytypen) . . . . .	62
4.10	Reflektivität und Energieverlustfunktion der Polytypen . . . . .	64
4.11	Vergleich zum Experiment: Reflektivität und Brechungsindex (Polytypen) . . . . .	65
4.12	Vergleich zum Experiment: Dielektrischer Tensor (Polytypen) . . . . .	66
4.13	Quasiteilchenkorrekturen zum dielektrischen Tensor (Polytypen) . . . . .	67
4.14	Heterostrukturen: Spektren des dielektrischen Tensors . . . . .	69
5.1	SHG-Suszeptibilität der III-V-Halbleiter . . . . .	72
5.2	Vergleich mit experimentellen SHG-Spektren . . . . .	75
5.3	SHG-Suszeptibilität des 3C-SiC . . . . .	76
5.4	SHG-Suszeptibilität: $2\omega$ - und $\omega$ -Beiträge (3C-SiC) . . . . .	77
5.5	Millersche Regel (III-V-Halbleiter und 3C-SiC) . . . . .	79
5.6	Quasiteilchenkorrekturen zur SHG-Suszeptibilität (3C-SiC) . . . . .	80
5.7	Spektrale Beiträge der virtuellen Löcher (III-V-Halbleiter und 3C-SiC) . . . . .	81
5.8	Symmetrierelationen der SHG-Spektren (3C-SiC) . . . . .	83
5.9	Symmetrierelation der statischen Tensorkomponenten (Polytypen) . . . . .	84
5.10	Imaginärteil der SHG-Suszeptibilität (Polytypen) . . . . .	85
5.11	SHG-Suszeptibilität: Relationen (Polytypen) . . . . .	87
5.12	Absolutbeträge der SHG-Suszeptibilität (Polytypen) . . . . .	88
5.13	Quasiteilchenkorrekturen zur SHG-Suszeptibilität (Polytypen) . . . . .	91
5.14	Scissors-Näherung in der SHG-Suszeptibilität (3C-SiC) . . . . .	92

5.15 Spektrale Beiträge der virtuellen Löcher (Polytypen) . . . . .	93
B.1 Isoenergiefläche im Tetraeder . . . . .	iv
B.2 Regionen innerhalb des Tetraeders . . . . .	v
B.3 Isoenergiefläche beim Drei-Band-Prozeß . . . . .	viii
B.4 Isoenergielinien in der Isoenergiefläche . . . . .	ix
C.1 Geometrische Strukturen der Polytypen . . . . .	xii
C.2 Kettenstrukturen der Polytypen . . . . .	xiii
C.3 Bandstrukturen der Polytypen . . . . .	xiv
D.1 Dielektrische Funktionen der III-V-Halbleiter . . . . .	xv

# Tabellen

2.1	Tensorkomponenten der SHG-Suszeptibilität . . . . .	29
3.1	Parameter der Elektronenstrukturrechnungen . . . . .	33
3.2	Invarianten in der BZ-Integration . . . . .	35
3.3	Parameter zur Berechnung der optischen Eigenschaften . . . . .	38
4.1	Eichungseinfluß auf optische Konstanten (Gruppe-IV-HL) . . . . .	51
4.2	Quasiteilchenkorrekturen zur dielektrischen Konstanten (Gruppe-IV-HL) . .	56
4.3	Dielektrische Konstanten der Polytypen . . . . .	61
4.4	Plasmafrequenzen der Polytypen . . . . .	64
4.5	Quasiteilchenkorrekturen zu optischen Konstanten (Polytypen) . . . . .	68
4.6	Heterostruktur: dielektrische Konstanten . . . . .	70
5.1	SHG-Koeffizienten (III-V-Halbleiter) . . . . .	76
5.2	Statische Beiträge der virtuellen Löcher (III-V-Halbleiter und 3C-SiC) . . .	82
5.3	SHG-Koeffizienten (Polytypen) . . . . .	89
5.4	Statische Beiträge der virtuellen Löcher (Polytypen) . . . . .	94
C.1	Untersuchte Polytypen . . . . .	xi
C.2	Bandenergien der Polytypen an Hochsymmetriepunkten . . . . .	xiv
D.1	Materialparameter der III-V-Halbleiter . . . . .	xv

# Abkürzungen

BHS	Bachelet-Hamann-Schlüter
BSE	Bethe-Salpeter-Gleichung
BZ	Brillouinzone
CC	Chadi-Cohen
DF	Dielektrische Funktion
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DK	Dielektrische Konstante
DOS	(Einteilchen-)Zustandsdichte
DT	Dielektrischer Tensor
EELS	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
FGS	Fundamentales Gleichungssystem
GWA	GW-Näherung
HL	Halbleiter
IBZ	Irreduzible(r Teil der) Brillouinzone
JDOS	Kombinierte Zustandsdichte
KS	Kohn-Sham
LDA	Lokaldichtenäherung
LED	<i>light emitting diode</i>
LF	Lokale Felder
LTM	Lineare Tetraedermethode
NLO	Nichtlineare Optik
OSR	Oszillatorstärkensummenregel
PP	Pseudopotential
QT	Quasiteilchen
QTK	Quasiteilchenkorrektur
RPA	Random Phase Approximation
SD	<i>steepest descent</i>
SE	Spektroskopische Ellipsometrie
SHG	Erzeugung der zweiten Harmonischen
TDDFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
VLTM	Verallgemeinerte lineare Tetraedermethode

# Publikationen

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden bereits in den folgenden Veröffentlichungen vorgestellt.

- [1] B. Adolph, K. Tenelsen, V. I. Gavrilenko, und F. Bechstedt, *Berechnung der optischen Konstanten von 3C-Siliziumkarbid*, Verhandl. DPG (VI) **30**, 1225 (1995).
- [2] B. Adolph, K. Tenelsen, V. I. Gavrilenko, and F. Bechstedt, *Nonlocality and many-body effects in the optical properties of semiconductors*, Phys. Rev. B **53**, 9797(1996).
- [3] B. Adolph, V. I. Gavrilenko, K. Tenelsen, and F. Bechstedt, *Nonlocality and many-body effects in the optical properties of semiconductors*, in: Proc. HOLSOS'95, Eds. A. D'Andrea, S. Selci, World Scientific Publ. Co., Singapore, 17 (1995).
- [4] B. Adolph, V. I. Gavrilenko, K. Tenelsen, and F. Bechstedt, *Nonlocality and many-body effects in the optical properties of silicon carbide*, in: Proc. 6th Internat. Conf. SiC and Related Materials, Kyoto 1995, Ed. S. Nakashima, Inst. Phys. Conf. Ser. **142**, 305 (1996).
- [5] B. Adolph, V. I. Gavrilenko, K. Tenelsen, und F. Bechstedt, *Optische Eigenschaften hexagonaler SiC-Polytypen*, Verhandl. DPG (VI) **31**, 1549 (1996).
- [6] B. Adolph, V. I. Gavrilenko, K. Tenelsen, and F. Bechstedt, *Ab initio calculations of the optical properties of semiconductors*, in: Proc. 23rd Internat. Conf. Phys. Semiconductors, Berlin 1996, Eds. M. Scheffler, R. Zimmermann, World Scientific Publ. Co., Singapore, 313 (1996).
- [7] B. Adolph, V. I. Gavrilenko, K. Tenelsen, and F. Bechstedt, *Optical and loss spectra of SiC polytypes from ab initio calculations*, Phys. Rev. B **55**, 1422 (1997).
- [8] O. Pulci, G. Onida, A. I. Shkrebtii, R. DelSole, and B. Adolph, *Plane wave pseudopotential calculation of the optical properties of GaAs*, Phys. Rev. B **55**, 6685 (1997).
- [9] B. Adolph und F. Bechstedt, *Nichtlineare Suszeptibilität von Halbleitern verschiedener Struktur*, Verhandl. DPG (VI) **32**, 649 (1997).
- [10] F. Bechstedt, P. Käckell, A. Zywietz, K. Karch, B. Adolph, K. Tenelsen, and J. Furthmüller, *Polytypism and properties of silicon carbide*, phys. stat. sol. (b) **202**, 35 (1997).
- [11] B. Adolph and F. Bechstedt, *Calculation of nonlinear optical susceptibilities for different polytype of silicon carbide*, in: Proc. Internat. Conf. SiC, III-Nitrides and Related Materials, Stockholm 1997, Eds. G. Pensl, H. Morkoç, B. Monemar, and E. Janzén, Mat. Sci. Forum **264-268**, 287 (1998).

- [12] B. Adolph und F. Bechstedt, *Ab initio second-harmonic susceptibilities of semiconductors: Generalized tetrahedron method and quasiparticle effects*, Phys. Rev. B **57**, 6519 (1998).
- [13] B. Adolph und F. Bechstedt, *Ab initio second-harmonic susceptibilities for different polytypes of SiC*, Mat. Sci. Forum **264-268**, 287 (1998).

# Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denen ganz herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich meinem Betreuer, Prof. Friedhelm Bechstedt, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Ich danke ihm vor allem für seine außergewöhnliche und unermüdliche Diskussionsbereitschaft, die mir oft eine große Hilfe war. Darüber hinaus möchte ich seine offene und herzliche Art des kollegialen Umganges würdigen, welche mir die Zusammenarbeit mit ihm sehr angenehm gestaltete.

An zweiter Stelle danke ich meinen Kollegen Clemens Kreß und Katrin Tenelsen für viele hilfreiche und anregende Diskussionen; Clemens möchte ich außerdem für seine wunderbar didaktischen Erklärungen danken, welche sehr mein Verständnis physikalischer Zusammenhänge förderten und immer wieder mein Interesse weckten.

Ich danke meinen Kollegen Wolf-Gero Schmidt und Peter Käckell für ihre Unterstützung bei der Bedienung des Programmpaketes fhi93cp, Marion Fiedler für ihre stete Hilfsbereitschaft bei der Lösung jeglicher rechentechnischer Probleme, und Hartmut Grille, von dem ich auf dem Gebiet der Programmierung viel lernen durfte und der mir eine Reihe guter Ideen zur Verfügung stellte. Ich danke Wolfgang Windl für die freundliche Überlassung seines Tetraederprogrammes, und Krystian Karch, der mir mir dessen Benutzung erklärte.

Weiterhin danke ich meinen Kollegen Karsten Hannewald, Hans-Christian Weißker, Ulrike Großner und Jan-Martin Wagner für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Darüber hinaus danke ich allen Kollegen dieser Arbeitsgruppe für die produktive und freundliche Arbeitsatmosphäre. Ich danke unserer Sekretärin, Sylvia Hofmann, für ihre stets fröhliche und hilfsbereite Art. Besonders danke ich meinem langjährigen Zimmergenossen, Andreas Zywietz, für seinen menschlichen wie fachlichen Beistand und sein Verständnis in vielen Lebenslagen. An dieser Stelle möchte ich auch Frau Dullinger danken, die mir in vielen Gesprächen Verständnis entgegenbrachte und mein Selbstvertrauen stärkte. Nicht zuletzt danke ich allen, die mir insbesondere in der Zeit des Zusammenschreibens immer wieder Kraft und Mut zugesprochen haben.



# Lebenslauf

<b>Name</b>	Birgit Sabine Adolph
<b>Geburtstag und -ort</b>	20. Dezember 1969, Berlin
<b>Familienstand</b>	Ledig
<b>Nationalität</b>	Deutsch
<b>Eltern</b>	Dietrich Adolph, Dipl.-Chem., Kaufmann, jetzt Rentner Ruth Adolph, geb. Kurkowski, Kauffrau, jetzt Rentnerin
<b>Adresse</b>	Lutherstraße 103, 07743 Jena
<b>Telefon</b>	+49 3641 828849
<b>Schul Ausbildung</b>	1976-86: Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule „Dr. Richard Sorge“ in Berlin Abschluß der zehnten Klasse im Juli 1986 1986-88: Spezialklassen der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg Abitur im Juni 1988
<b>Hochschulausbildung</b>	1988-93: Studium der Physik an der Friedrich-Schiller- Universität Jena 15.11.1993: Verleihung des Diploms Seit 1.12.1993 Promotionsstudium bei Prof. Dr. F. Bech- stedt
<b>Praktika</b>	August-Oktober 1991: Praktikum bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt
<b>Berufstätigkeit</b>	Seit 1.12.1993: wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
<b>Auslandsaufenthalte</b>	Mai/Juni 1994: Forschungsaufenthalt an der Universität „Tor Vergata“ in Rom bei Prof. Dr. R. Del Sole

## Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfaßt habe.

Jena, den